

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

TATSUTA et al  
July 16, 2003  
BSKB, LLP  
703-205-8020  
1259-0234P  
30F3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 6月17日  
Date of Application:

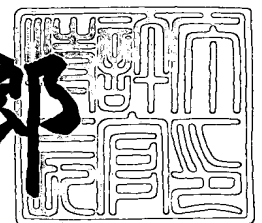
出願番号 特願2003-172608  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-172608]

出願人 富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2003年 7月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3054986

【書類名】 特許願

【整理番号】 P20030617F

【提出日】 平成15年 6月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 7/20

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム  
株式会社内

【氏名】 龍田 岳一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区西麻布 2 - 2 6 - 3 0 富士写真フイルム  
株式会社内

【氏名】 須賀 陽一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム  
株式会社内

【氏名】 山田 耕三郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075281

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 和憲

【電話番号】 03-3917-1917

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-208817

【出願日】 平成14年 7月17日

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-208818

【出願日】 平成14年 7月17日

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011844

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702853

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びこれを内蔵する写真製品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上にそれぞれ少なくとも 1 層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有する ISO 感度 1000 以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記 ISO 感度が表示感度の 1.25 倍以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 2】 前記 ISO 感度が 1250 以上かつ表示感度の 2.8 倍以上であることを特徴とする請求項 1 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 3】 ISO 昼光イルミナントを用いて ISO5800 に規定する条件で乳剤面から 1/100 秒間グレー露光し、現像処理後に青及び緑の ISO ステータス M 拡散透過濃度を測定した特性曲線における、(最小濃度 + 0.15) の濃度を示す点に対する露光量をそれぞれ  $H_B$  及び  $H_G$  としたときに、 $\log_{10} H_B - \log_{10} H_G \leq -0.2$  を満たすことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 4】 前記の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層がそれぞれ互いに感度の異なる少なくとも 2 層からなり、最高感度層の少なくとも 1 層に現像抑制剤および／または現像抑制剤プレカーサーを離脱する DIR 化合物を実質的に含有しないことを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 5】 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 6】 前記の緑感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布の重心感度波長 ( $\lambda_G$ ) が  $520\text{ nm} < \lambda_G \leq 580\text{ nm}$  であり、かつ、前記の赤感性ハロゲン化銀乳剤層が  $500\text{ nm}$  から  $600\text{ nm}$  の範囲で他のハロゲン化銀乳剤層より

受ける重層効果の大きさの分光感度分布の重心波長 ( $\lambda-R$ ) が  $500\text{ nm} < \lambda-R < 560\text{ nm}$  であり、かつ、 $\lambda G - \lambda-R$  が  $5\text{ nm}$  以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 7】 スチル写真用カラーネガフィルムであることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 8】 請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を内蔵し、撮影レンズおよびシャッターからなる露光機構を備えた写真製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はカラー写真感光材料に関するものであり、曇天時や夜景撮影に適したカラー写真感光材料、特にスチル写真用カラーネガフィルムに関するものである。

【0002】

また、本発明は、上記カラー写真感光材料、特にスチル写真用カラーネガフィルムを内蔵する写真製品にも関する。

【0003】

【従来の技術】

近年、コンパクトカメラのズーム化が進んでおり、3 倍ズーム、4 倍ズームといった高倍率のズーム機が主流を占めるようになってきている。これらのズーム機は気軽に写真を楽しむには有用であるが、必ずしも画質の点では満足のいくものとはいえないのが実情である。例えば、望遠側ではレンズの F 値が 10 を超える機種もあり、露光不足になりがちである。また、ストロボの到達距離が短いため、ストロボがとどかずに露光アンダーになるケースが多い。

【0004】

1996 年に従来の 135 フォーマットよりも画面サイズの小さい Advanced Photo System (以下 APS と略記する) が発売され、その小フォーマットを活かしてカメラの小型化が進んでいる。カメラの小型化に伴っ

てストロボが小型化されている機種もあり、APSではストロボ未到達による失敗写真比率が増える傾向にある。

#### 【0005】

一方、フィルムカメラ、特にコンパクトカメラや使い切りカメラを用いたコンシューマ写真システムにおいて、薄暗い場面ではストロボ等の補助光を用いて撮影することが一般的である。しかし、ストロボ光を使った撮影の問題点として、①落ち着いた雰囲気のある場所ではストロボ撮影自体が禁止されている、若しくはマナー上許容されない、②赤目現象が生じやすい（特に、コンパクトカメラを用いた撮影の場合）、③コントラストが強くなり、不自然な画になりやすい、④壁を背景とする主要被写体に不自然な影が生じやすい、⑤ストロボ光の色温度と背景光の色温度に大きなずれがある場合、プリント時にミックス光源に起因するカラーフェリアが生じやすい、⑥視野内にメガネや窓ガラス、鏡などがある場合、直接反射光が写り込みやすい、⑦ストロボ光量の制御が適切になされないと背景が真っ暗になりやすい、等があげられる。

#### 【0006】

これらの問題に対し、熟練した撮影者は、例えば上記④の問題に対して多灯ストロボを用いたり、⑤の問題に対して背景の色温度に応じた色温度変換フィルタをストロボ発光面に装着したり、⑥の問題に対してストロボ光のバウンスを利用したり、という装備上の工夫をすることによって対処してきた。

#### 【0007】

しかし、一般のコンシューマが用いるカメラ、特にコンパクトカメラや使い切りカメラにおいては、これらの問題をすべて解決することは容易ではない。また、上記①に挙げられる、マナー上若しくは規制上補助光を用いた撮影が不可能である場合では、そもそもストロボ撮影をすることができない。

#### 【0008】

これらの問題を解決するために、コンシューマが特別な操作をすることなく、ストロボ光を用いなくても満足度の高い写真を得ることが求められていた。しかし、多くのカメラでは、単にストロボ光を用いずに撮影を行うと、主要被写体が露光不足となる。また、色温度の低いシーンでは、プリント時に色補正を行って

も適切な色味に補正できない現象があり、満足度の高い写真を得ることができなかった。

#### 【 0 0 0 9 】

近年、撮影用感光材料の技術の進歩により、高感度の感光材料が次々と発売されている。高感度フィルムは「暗いところでも写る」ことから、暗い室内で使用する頻度が増加している。一方、特に日本においては蛍光灯が室内灯として設置されていることが多く、蛍光灯で照明された部分が緑味がかかったプリントになっている。高感度のフィルムほど背景の光源の影響を強く受けるため、ISO 100 フィルムよりも ISO 400 のフィルムで、ISO 400 のフィルムよりも ISO 800 のフィルムで蛍光灯による緑味のプリントの出現頻度が上昇する。富士フィルムは、人間の目に忠実な色再現性をもつカラーネガフィルム「フジカラー スペリアズーム マスター 800」を開発し、ISO 800 のフィルムにおいて光源適性を改良した。このフィルムにより、ストロボ未到達による失敗や蛍光灯による色味不良などは著しく減少したが、曇天時において感度不足を感じる場合がしばしば存在している。

#### 【 0 0 1 0 】

これらの失敗に対してはさらなる高感度化が必要であるが、粒状性の悪化などの副作用を伴い汎用性の点からは好ましくない。

#### 【 0 0 1 1 】

さらに、粒状性を改良しようとするれば、塗布銀量の増加や膜厚の増加を伴い、現像処理の迅速化や処理液の低補充化には好ましくない。

#### 【 0 0 1 2 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題の一つはコンパクトカメラや使いきりカメラでも露光不足にならず、広い露光域にわたって良好な写真が得られるハロゲン化銀カラー写真感光材料、特にスチル写真用カラーネガフィルムを提供することである。

#### 【 0 0 1 3 】

また、本発明の別の課題は、コンパクトカメラや使いきりカメラでも露光不足にならず、広い露光域にわたって良好な写真が得られ、かつ、迅速処理適性に優

れたハロゲン化銀カラー写真感光材料、特にスチル写真用カラーネガフィルムを提供することである。

【0014】

本発明のさらなる課題は、フィルムカメラ、特にコンパクトカメラや使い切りカメラで、撮影補助光を用いることなく、室内や夕景・夜景スナップ等の薄暗いシーンを撮影する際に、露光不足になることなく広い露光域にわたって良好な写真を得ることができるハロゲン化銀カラー写真感光材料、特にスチル写真用カラーネガフィルムを提供することである。

【0015】

さらに、本発明は、上記カラー写真感光材料、特にスチル写真用カラーネガフィルムを内蔵する写真製品を提供することも課題とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は鋭意努力の結果、以下の手段により達成することが本発明者らにより見出された。

【0017】

(1) 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有するISO感度1000以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記ISO感度が表示感度の1.25倍以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0018】

(2) 前記ISO感度が1250以上、かつ表示感度の2.8倍以上であることを特徴とする前記(1)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0019】

(3) ISO昼光イルミナントを用いてISO5800に規定する条件で乳剤面から1/100秒間グレー露光し、現像処理後に青及び緑のISOステータスM拡散透過濃度を測定した特性曲線における、(最小濃度+0.15)の濃度を示す点に対する露光量をそれぞれ $H_B$ 及び $H_G$ としたときに、

$$\log_{10} H_B - \log_{10} H_G \leq -0.2$$



を満たすことを特徴とする前記(1)または(2)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0020】

(4) 前記の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層がそれぞれ互いに感度の異なる少なくとも2層からなり、最高感度層の少なくとも1層に現像抑制剤および／または現像抑制剤プレカーサーを離脱するDIR化合物を実質的に含有しないことを特徴とする前記(1)ないし(3)のいずれか1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0021】

(5) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物を含有することを特徴とする前記(1)ないし(4)のいずれか1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0022】

(6) 前記の緑感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布の重心感度波長( $\lambda_G$ )が $520\text{ nm} < \lambda_G \leq 580\text{ nm}$ であり、かつ、前記の赤感性ハロゲン化銀乳剤層が $500\text{ nm}$ から $600\text{ nm}$ の範囲で他のハロゲン化銀乳剤層より受ける重層効果の大きさの分光感度分布の重心波長( $\lambda_R$ )が $500\text{ nm} < \lambda_R < 560\text{ nm}$ であり、かつ、 $\lambda_G - \lambda_R$ が $5\text{ nm}$ 以上であることを特徴とする前記(1)ないし(5)のいずれか1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0023】

(7) スチル写真用カラーネガフィルムであることを特徴とする前記(1)ないし(6)のいずれか1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0024】

(8) 前記(1)ないし(7)のいずれか1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を内蔵し、撮影レンズおよびシャッターからなる露光機構を備えた写真製品。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明に係るハロゲン化銀カラー写真感光材料はアンダー露光時において優れた写真性能を有するものである。

#### 【0026】

本発明において表示感度を以下のように定義する。

表示感度とはカラー感光材料のパッケージや包材に表示される感度で、135フォーマットにおいてはCASコード (Camera Auto-sensing Code: 写真感光材料工業会規格)、APSシステムにおいてはデータディスク (SYSTEM SPECIFICATIONS for the ADVANCED PHOTO SYSTEMに規定されている) に記録される感度、120/220フォーマットにおいては遮光紙若しくは遮光紙とフィルムの接合シールにバーコード表示される感度を含む。本発明の機械可読な表示感度とは、前記CASコード、データディスク、バーコードなど、光学的・電氣的若しくは磁氣的に、カメラやプリンタ等の機械が読み取ることのできる方法で表示された感度のことをいうが、これに限定されず、例えば自動文字読み取り (OCR) を前提とした、人間にも可読な形式での表示でも構わない。

#### 【0027】

CASコードまたはデータディスクで定義される感度とパッケージ等に表示される感度 (ユーザーが目視で確認できるもの) が異なる場合には、CASコードまたはデータディスクに定義される感度を本発明の表示感度とする。

#### 【0028】

屋外やストロボを使用した屋内・夕景等での露光不足を改良するために、本発明のカラー感光材料の算数表示におけるISO感度 (現像は実施例1に記載の処理) は、上記表示感度の1.25倍以上、好ましくは1.5倍以上、さらに好ましくは2倍以上である。すなわち、表示感度800の場合、ISO感度は1000以上、好ましくは1200以上、さらに好ましくは1600以上である。本発明の感光材料のISO感度は1000以上であり、好ましくは1200以上、さらに好ましくは1600以上である。

#### 【0029】

一方、室内等の薄暗いシーンにおいて、補助光なしでスナップ撮影することを

目的として加える場合は、さらに高い感度が好ましい。これは、一般に室内の照明がトップライト気味であり、水平面照度に対して鉛直面照度が低く、多くのケースで1～3絞りも人物などの主要被写体が背景に対して暗くなってしまうことが最大の理由である。特にコンパクトカメラに多く採用されている中央重点型の測光素子の場合は、測光に背景の影響をかなり受けるため、従来のフィルムを装填して補助光なしでの撮影を行うと、室内・夜景スナップ等の薄暗いシーンでは、主要被写体がアンダー露光となってしまう場合が多かった。

#### 【0030】

したがって、カメラの露出制御を本来のカメラの設計露出に対してオーバーにすることが好ましい。このことを実現するために、本発明のカラー感光材料のISO感度は、上記表示感度の2.8倍以上であることが好ましく、3.5倍以上であることがさらに好ましい。また、該ISO感度は、1250以上であることが好ましく、1600以上であることがさらに好ましく、2400以上であることが特に好ましい。

#### 【0031】

なお、本発明のカラー感光材料のISO感度が表示感度の16倍以上であると、露光オーバーが頻発することから好ましくない。

#### 【0032】

ここで、フィルムのISO感度とは、いわゆる実感度を表し、国際標準のISO 5800-1987に規定されるスチル写真用カラーネガフィルムの感度である。具体的には、青、緑、赤の感度点に対する露光量をそれぞれ $H_B$ 、 $H_G$ 、 $H_R$ とし、これら3つの露光量のうち最も大きい値（最も感度が低い）を $H_S$ としたとき、 $\{2/(H_G+H_S)^{1/2}\}$ で求められる値である。

#### 【0033】

露光量の測定方法及び感度点の決定方法は、国際標準のISO 5800-1987に規定するスチル写真用カラーネガフィルムの感度測定法に基づく。該規格で限定されていない点を、以下に具体的に記述する：センシトメトリー用イルミナントには色温度が約5500KのISO昼光イルミナントを基準イルミナントとして採用し、無段階のグレーウェッジを介して1/100秒間の露光を行う。露光後、IS

〇に規定する温度・湿度の条件で5日以上10日以内が経過した後に、製造者が使用者に対して推奨する現像処理、例えば実施例1に記載の現像処理を行い、青、緑、赤のISOステータスM拡散透過濃度を測定することにより特性曲線を作成する。青、緑、赤の感度点は、それぞれ（最小濃度+0.15）の濃度となる点であり、各露光量を上記 $H_B$ 、 $H_G$ 、 $H_R$ と定義し、上式に基づき、特性値を算出する。

#### 【0034】

該フィルムのラチチュードは広い方が好ましい。一般に、近年のスチル写真用カラーネガフィルムは、4EV～8EV程度のオーバー露光側のラチチュードを有するが、本発明においては、5EV以上が好ましく、6EV以上がさらに好ましく、7EV以上が特に好ましい。

#### 【0035】

本発明において、ラチチュードとは特性曲線の直線部分を言う。オーバー側のラチチュードは、次のように求められる：ISO感度を求める場合と同じグレー露光における特性曲線の緑感度点 $H_G$ 及びそれより少ない露光量 $H_{G2}$ の露光量の間の特性曲線について、 $H_G$ 及び $H_{G2}$ の露光量により得られた濃度の2点を結んだ直線からのずれが、全ての範囲にわたって-0.05～0.05の間であることを満たす最大の $H_{G2}$ を $H_{G2MAX}$ としたとき、 $\log_2(H_{G2MAX}-H_{G2})$  [EV]が、オーバー側ラチチュードである。

#### 【0036】

ストロボ光を使用しないスナップ撮影では、低色温度のシーン頻度が高く、こうしたシーンは光源の青色成分が緑色成分よりも少ない。一般にコンパクトカメラに広く採用されている緑感度に近似した感度特性を持つ測光センサー（SPDデバイス等）で測光した露出で撮影すると、青感度不足となるシーンが多くなる。その結果として、プリントが眠い、青浮きする、等の原因により合格率が低くなってしまふ。このため、感光材料は、青感度が高いことが好ましい。具体的には、先述のISO感度の測定方法において、 $\log_{10}H_B - \log_{10}H_G$ が-0.2以下であることが好ましく、-0.25以下であることがさらに好ましく、-0.3以下であることが特に好ましい。

## 【 0 0 3 7 】

本発明のカラー感光材料は支持体上にそれぞれ互いに感度の異なる少なくとも2層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層からなり、最高感度層の少なくとも1層に現像抑制剤および／または現像抑制剤プレカーサーを離脱するD I R化合物を実質的に含有しないことが好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

D I R化合物は、粒状改良効果は大きいものの感度低下を伴い、高感度カラーネガの最高感度層では実質的に使用しないことが好ましい。ここで実質的に含まないとは、その層に含まれる全カップラーに対して1モル%以内と定義する。

## 【 0 0 3 9 】

高感度でかつ粒状性に優れたカラー感光材料を設計するには、最高感度層のハロゲン化銀乳剤の現像をできるだけ速くして感度を出すとともに、すみやかに最高感度層のカップラーを全て発色させてしまうことが重要である。特に、視覚的に効果の大きい緑感層および／または赤感層の最高感度層にD I R化合物を含有しないことが好ましい。

## 【 0 0 4 0 】

D I R化合物としては、現像により得た現像主薬の酸化生成物と反応して現像抑制剤又はその前駆体を放出する化合物を用いる。例えば、D I R（現像抑制剤放出型）カップラー、D I R－ハイドロキノン、D I R－ハイドロキノンもしくはその前駆体を放出するカップラー等が用いられる。

## 【 0 0 4 1 】

該最高感度層の発色濃度（ステータスM）は、1以内であり、好ましくは0.7以内、さらに好ましくは0.5以内である。

## 【 0 0 4 2 】

このような構成にすることにより、感度、粒状を両立することは可能であるが、他層からの重層効果を受けにくくなり、色彩度が低下するデメリットがある。しかし、実際にカラー感光材料を作製して実技撮影してみると、感度が高いことのメリットが、アンダー側の彩度低下のデメリットに対して非常に大きいことが

判明した。

【0043】

本発明のカラー感光材料に含有される1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物とは以下のタイプ1～5から選ばれる化合物である。

【0044】

(タイプ1)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらに2電子以上の電子を放出し得る化合物。

【0045】

(タイプ2)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらにもう1電子を放出し得る化合物で、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上有する化合物。

【0046】

(タイプ3)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合形成反応を経た後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

【0047】

(タイプ4)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き分子内の環開裂反応を経た後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

【0048】

(タイプ5)

X-Yで表される化合物においてXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続きX-Y結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物。

【0049】

上記タイプ1およびタイプ3～5の化合物のうち好ましいものは、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」であるか、または「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」である。より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」である。

# 【0050】

タイプ1～5の化合物について詳細に説明する。

タイプ1の化合物において「結合開裂反応」とは具体的に炭素－炭素、炭素－ケイ素、炭素－水素、炭素－ホウ素、炭素－スズ、炭素－ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素－水素結合の開裂がさらにこれらに付随してもよい。タイプ1の化合物は1電子酸化されて1電子酸化体となった後に、初めて結合開裂反応を伴って、さらに2電子以上(好ましくは3電子以上)の電子を放出し得る化合物である。言い換えればさらに2電子以上(好ましくは3電子以上)酸化され得る化合物である。

# 【0051】

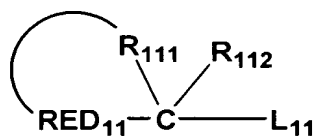
タイプ1の化合物のうち好ましい化合物は一般式(A)、一般式(B)、一般式(1)、一般式(2)または一般式(3)で表される。

# 【0052】

一般式(A)

【化1】

一般式(A)

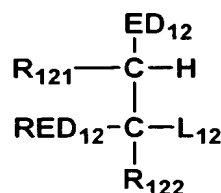


# 【0053】

一般式(B)

## 【化 2】

## 一般式 (B)



## 【0054】

一般式 (A) において RED<sub>11</sub> は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、L<sub>11</sub> は脱離基を表す。R<sub>112</sub> は水素原子または置換基を表す。R<sub>111</sub> は炭素原子 (C) および RED<sub>11</sub> と共に、特定の 5 員もしくは 6 員の環状構造を形成し得る非金属原子団を表す。ここに特定の 5 員もしくは 6 員の環状構造とは、5 員もしくは 6 員の芳香族環 (芳香族ヘテロ環を含む) のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体、もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造を意味する。

## 【0055】

一般式 (B) において RED<sub>12</sub> は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、L<sub>12</sub> は、脱離基を表す。R<sub>121</sub> および R<sub>122</sub> は、それぞれ水素原子または置換基を表す。ED<sub>12</sub> は電子供与性基を表す。一般式 (B) において R<sub>121</sub> と RED<sub>12</sub>、R<sub>121</sub> と R<sub>122</sub>、または ED<sub>12</sub> と RED<sub>12</sub> とは、互いに結合して環状構造を形成しているもよい。

## 【0056】

これら化合物は一般式 (A) または一般式 (B) の、RED<sub>11</sub> または RED<sub>12</sub> で表される還元性基が 1 電子酸化された後、自発的に L<sub>11</sub> または L<sub>12</sub> を結合開裂反応により離脱することで、即ち C (炭素原子) - L<sub>11</sub> 結合または C (炭素原子) - L<sub>12</sub> 結合が開裂することで、これに伴いさらに電子を 2 つ以上、好ましくは 3 つ以上放出し得る化合物である。

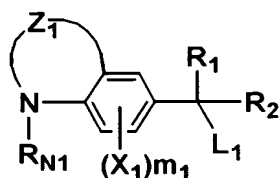
## 【0057】

一般式 (1)、一般式 (2)、一般式 (3)

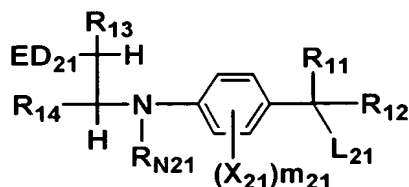


## 【化 3】

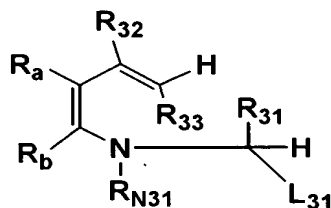
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



## 【0058】

一般式 (1) において Z1 は窒素原子およびベンゼン環の 2 つの炭素原子と共に 6 員環を形成し得る原子団を表し、R1、R2、RN1 はそれぞれ水素原子または置換基を表し、X1 はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、m1 は 0 ~ 3 の整数を表し、L1 は脱離基を表す。一般式 (2) において ED21 は電子供与性基を表し、R11、R12、RN21、R13、R14 はそれぞれ水素原子または置換基を表し、X21 はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、m21 は 0 ~ 3 の整数を表し、L21 は脱離基を表す。RN21、R13、R14、X21 および ED21 から選択される 2 つの基は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。一般式 (3) において R32、R33、R31、RN31、Ra、Rb はそれぞれ水素原子または置換基を表し、L31 は脱離基を表す。但し RN31 がアリール基以外の基を表す時、Ra および Rb は互いに結合して芳香族環を形成する。

## 【0059】

これら化合物は 1 電子酸化された後、自発的に L1、L21、または L31 を結合開裂反応により離脱することで、即ち C (炭素原子) - L1 結合、C (炭素原子) - L21 結合、または C (炭素原子) - L31 結合が開裂することで、これに伴いさらに電子を 2 つ以上、好ましくは 3 つ以上放出し得る化合物である。

## 【0060】

以下、先ず一般式(A)で表される化合物について詳しく説明する。

一般式(A)においてRED11で表される1電子酸化され得る還元性基は、後述するR111と結合して特定の環形成をし得る基であり、具体的には次の1価基から環形成をするのに適切な箇所の水素原子1個を除いた2価基が挙げられる。例えば、アルキルアミノ基、アリールアミノ基(アニリノ基、ナフチルアミノ基等)、ヘテロ環アミノ基(ベンズチアゾリルアミノ基、ピロリルアミノ基等)、アルキルチオ基、アリールチオ基(フェニルチオ基等)、ヘテロ環チオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、ヘテロ環オキシ基、アリール基(フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等)、芳香族または非芳香族のヘテロ環基(5員～7員の、単環もしくは縮合環の、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子のうち少なくとも1つのヘテロ原子を含むヘテロ環で、その具体例としては、例えばテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環、インドリン環、インドール環、インダゾール環、カルバゾール環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ベンズチアゾリン環、ピロール環、イミダゾール環、チアゾリン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、メチレンジオキシフェニル環等が挙げられる)である(以後、便宜上RED11は1価基名として記述する)。これらは置換基を有していてもよい。

## 【0061】

置換基としては、例えばハロゲン原子、アルキル基(アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(置換する位置は問わない)、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基、チオカルバモイル基、ヒドロキ

シ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

#### 【0062】

一般式(A)においてL11は、RED11で表される還元性基が1電子酸化された後に初めて結合開裂により脱離し得る脱離基を表し、具体的にはカルボキシ基もしくはその塩、シリル基、水素原子、トリアリールホウ素アニオン、トリアルキルスタニル基、トリアルキルゲルミル基、または $-CRC_1RC_2RC_3$ 基を表す。

#### 【0063】

L11がカルボキシ基の塩を表すとき、塩を形成するカウンターイオンとしては具体的にアルカリ金属イオン( $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cs^+$ )、アルカリ土類金属イオン( $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ )、重金属イオン( $Ag^+$ 、 $Fe^{2+/3+}$ )、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。L11がシリル基を表す時、シリル基とは具体的にトリアルキルシリル基、アリールジアルキルシリル基、トリアリールシリル基などを表し、ここにアルキル基とはメチル、エチル、ベンジル、*t*-ブチル基等が、またアリール基とはフェニル基などが挙げられる。

#### 【0064】

L11がトリアリールホウ素アニオンを表す時、アリール基として好ましくは、

置換もしくは無置換のフェニル基で、置換基としては R E D11 が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。L11 がトリアルキルスタニル基またはトリアルキルゲルミル基を表す時、ここにアルキル基とは炭素数 1 ~ 24 の、直鎖、分岐、または環状のアルキル基で、置換基を有していてもよく、置換基としては R E D11 が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。

#### 【0065】

L11 が  $-C(RC1)(RC2)(RC3)$  基を表す時、ここに RC1、RC2、RC3 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基を表し、これらが互いに結合して環状構造を形成していてもよく、さらに置換基を有していてもよい。置換基としては R E D11 が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。但し、RC1、RC2、RC3 のうち 1 つが水素原子もしくはアルキル基を表す時、残る 2 つが水素原子もしくはアルキル基を表すことはない。RC1、RC2、RC3 として好ましくは、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基（特にフェニル基）、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環基、アルコキシ基、ヒドロキシ基で、具体的にその例を挙げると、フェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、p-メトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、メチルチオ基、フェニルチオ基、フェノキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、N-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、モルホリノ基、チオモルホリノ基、ヒドロキシ基などが挙げられる。またこれらが互いに結合して環状構造を形成する場合の例としては 1,3-ジチオラン-2-イル基、1,3-ジチアン-2-イル基、N-メチル-1,3-チアゾリジン-2-イル基、N-ベンジル-ベンゾチアゾリジン-2-イル基などが挙げられる。

#### 【0066】

$-C(RC1)(RC2)(RC3)$  基として好ましくは、トリチル基、トリ- (p-ヒドロキシフェニル) メチル基、1,1-ジフェニル-1- (p-ジメチルアミノフェニル) メチル基、1,1-ジフェニル-1- (メチルチオ) メチル基、1-フェニル

ー1, 1-(ジメチルチオ)メチル基、1, 3-ジチオラン-2-イル基、2-フェニル-1, 3-ジチオラン-2-イル基、1, 3-ジチアン-2-イル基、2-フェニル-1, 3-ジチアン-2-イル基、2-メチル-1, 3-ジチアン-2-イル基、N-メチル-1, 3-チアゾリジン-2-イル基、2-メチル-3-メチル-1, 3-チアゾリジン-2-イル基、N-ベンジル-ベンゾチアゾリジン-2-イル基、1, 1-ジフェニル-1-ジメチルアミノメチル基、1, 1-ジフェニル-1-モルホリノメチル基等が挙げられる。また-CRC1RC2RC3基が、RC1、RC2、RC3についてそれぞれ上述した範囲内で選択された結果として、一般式(A)からL11を除いた残基と同じ基を表す場合もまた好ましい。

#### 【0067】

一般式(A)においてR112は水素原子または炭素原子に置換可能な置換基を表す。R112が炭素原子に置換可能な置換基を表す時、ここに置換基とは具体的に、RED11が置換基を有する時の置換基の例と同じものが挙げられる。但しR112がL11と同じ基を表すことはない。

#### 【0068】

一般式(A)においてR111は炭素原子(C)およびRED11と共に、特定の5員もしくは6員の環状構造を形成し得る非金属原子団を表す。ここにR111が形成する特定の5員もしくは6員の環状構造とは、5員もしくは6員の芳香族環(芳香族ヘテロ環を含む)のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造を意味する。ここにヒドロ体とは、芳香族環(芳香族ヘテロ環を含む)に内在する炭素-炭素2重結合(または炭素-窒素2重結合)が部分的に水素化された環構造を意味し、テトラヒドロ体とは2つの炭素-炭素2重結合(または炭素-窒素2重結合)が水素化された構造を意味し、ヘキサヒドロ体とは3つの炭素-炭素2重結合(または炭素-窒素2重結合)が水素化された構造を意味し、オクタヒドロ体とは4つの炭素-炭素2重結合(または炭素-窒素2重結合)が水素化された構造を意味する。水素化されることで芳香族環は、部分的に水素化された非芳香族の環構造となる。

#### 【0069】

具体的には、単環の5員環の場合の例としてはピロール環、イミダゾール環、

チアゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環等の芳香族環のテトラヒドロ体に相当する、ピロリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、ピラゾリジン環およびオキサゾリジン環等が挙げられる。6員環の単環の場合の例としてはピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環等の芳香族環のテトラヒドロ体もしくはヘキサヒドロ体が挙げられ、例えばピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環等が挙げられる。6員環の縮合環の場合の例としてはナフタレン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環等の芳香族環のテトラヒドロ体に相当する、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、およびテトラヒドロキノキサリン環等が挙げられる。3環性化合物の場合の例としてはカルバゾール環のテトラヒドロ体のテトラヒドロカルバゾール環やフェナントリジン環のオクタヒドロ体であるオクタヒドロフェナントリジン環等が挙げられる。

#### 【0070】

これらの環構造はさらに置換されていてもよく、その置換基の例としてはRE D11が有していてもよい置換基について説明したものと同一ものが挙げられる。これらの環構造の置換基どおしがさらに連結して環を形成していてもよく、ここに新たに形成される環は非芳香族の炭素環またはヘテロ環である。

#### 【0071】

次に本発明の一般式(A)で表される化合物の好ましい範囲を説明する。

一般式(A)においてL11は、好ましくはカルボキシ基若しくはその塩、又は水素原子である。より好ましくはカルボキシ基またはその塩である。

#### 【0072】

塩のカウンターイオンとして好ましくはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであり、アルカリ金属イオン(特にLi<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>イオン)が最も好ましい。

#### 【0073】

L11が水素原子を表す時、一般式(A)で表される化合物は、分子内に内在する塩基部位を有していることが好ましい。この塩基部位の作用により、一般式(A)

で表される化合物が酸化された後、L11で表される水素原子が脱プロトン化されて、ここからさらに電子が放出されるのである。

#### 【0074】

ここに塩基とは、具体的に約1～約10のpKaを示す酸の共役塩基である。例えば含窒素ヘテロ環類(ピリジン類、イミダゾール類、ベンゾイミダゾール類、チアゾール類など)、アニリン類、トリアルキルアミン類、アミノ基、炭素酸類(活性メチレンアニオンなど)、チオ酢酸アニオン、カルボキシレート( $\text{—COO—}$ )、サルフェート( $\text{—SO}_3\text{—}$ )、またはアミノキシド( $\text{>N}^+(0\text{—})\text{—}$ )などが挙げられる。好ましくは約1～約8のpKaを示す酸の共役塩基であり、カルボキシレート、サルフェート、またはアミノキシドがより好ましく、カルボキシレートが特に好ましい。これらの塩基がアニオンを有する時、対カチオンを有していてもよく、その例としてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

#### 【0075】

これら塩基は、任意の位置で一般式(A)で表される化合物に連結される。これら塩基部位が結合する位置としては、一般式(A)のRED11、R111、R112の何れでもよく、またこれらの基の置換基に連結していてもよい。

#### 【0076】

L11が水素原子を表す時、該水素原子と塩基部位は8個以下の原子団で連結されていることが好ましい。さらには5個以上、8個以下の原子団で連結されていることがより好ましい。ここで連結原子団としてカウントされるのは、塩基部位の中心的原子(すなわちアニオンを有する原子または孤立電子対を有する原子)と該水素原子とを共有結合で連結する原子団であり、例えばカルボキシレートの場合には $\text{—C—O—}$ の2原子がカウントされ、サルフェートの場合には $\text{S—O—}$ の2原子がカウントされる。また一般式(A)のCで表される炭素原子も、その数に加えられる。

#### 【0077】

一般式(A)において、L11が水素原子を表し、RED11がアニリン類を表し、かつその窒素原子がR111と6員の単環の飽和の環構造(ピペリジン環、ピペ

ラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、セレノモルホリン環など)を形成する時、該化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有することが好ましく、また同時に該化合物は分子内に内在する塩基部位を有し、その塩基部位と該水素原子とが8個以下の原子団で連結されていることがより好ましい。

### 【0078】

一般式(A)においてRED11は、好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、このうちヘテロ環基に関してはテトラヒドロキノリニル基、テトラヒドロキノキサリニル基、テトラヒドロキナゾリニル基、インドリル基、インドレニル基、カルバゾリル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、ベンゾチアゾリニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、チアゾリジニル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾイミダゾリニル基、3,4-メチレンジオキシフェニル-1-イル基などが好ましい。さらに好ましくはアリールアミノ基(特にアニリノ基)、アリール基(特にフェニル基)である。ここでRED11がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの電子供与性基(電子供与性基の数は、好ましくは4つ以下であり、より好ましくは1~3つ)を有していることが好ましい。ここに電子供与性基とは即ち、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、電子過剰な芳香族ヘテロ環基(例えばインドリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、チアゾリル基、ベンズチアゾリル基、インダゾリル基など)、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基(ピロリジニル基、インドリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基など)である。ここで活性メチン基とは2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。RED11がアリール基を表す時、そのアリール基の置換基としてより好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メ



ルカプト基、スルホンアミド基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

#### 【0079】

一般式(A)においてR112は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基(フェニル基など)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基など)、ヒドロキシ基、アルキルチオ基(メチルチオ基、ブチルチオ基など)、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、フェニル基、アルキルアミノ基である。

#### 【0080】

一般式(A)においてR111は好ましくは、炭素原子(C)およびRED11と共に、以下の特定の5員もしくは6員の環状構造を形成し得る非金属原子団である。即ち、単環の5員環の芳香族環であるピロール環、イミダゾール環のテトラヒドロ体に対応するピロリジン環、イミダゾリジン環など。単環の6員環の芳香族環であるピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環のテトラヒドロ体もしくはヘキサヒドロ体。例えば、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環など。縮合環の6員環の芳香族環であるナフタレン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環のテトラヒドロ体に対応する、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、およびテトラヒドロキノキサリン環など。3環性の芳香族環であるカルバゾール環のテトラヒドロ体であるテトラヒドロカルバゾール環や、フェナントリジン環のオクタヒドロ体であるオクタヒドロフェナントリジン環などが挙げられる。R111が形成する環状構造としてさらに好ましくは、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環であり、特に好ましくは、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペ

ラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環であり、最も好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロキノリン環である。

#### 【0081】

次に一般式(B)について詳しく説明する。

一般式(B)においてRED12、L12は、それぞれ一般式(A)のRED11、L11に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。但し、RED12は下記の環状構造を形成する場合以外は1価基であり、具体的にはRED11に記載した1価基名の基が挙げられる。R121およびR122は一般式(A)のR112に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。ED12は電子供与性基を表す。R121とRED12、R121とR122、またはED12とRED12とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

#### 【0082】

一般式(B)においてED12で表される電子供与性基とは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、電子過剰な芳香族ヘテロ環基(例えばインドリル基、ピロリル基、インダゾリル基)、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基(ピロリジニル基、ピペリジニル基、インドリニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基など)、およびこれら電子供与性基で置換されたアリール基(例えばp-ヒドロキシフェニル基、p-ジアルキルアミノフェニル基、o,p-ジアルコキシフェニル基、4-ヒドロキシナフチル基など)である。ここで活性メチン基とは、RED11がアリール基を表すときの置換基として説明したものに同じである。ED12として好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基であり、さらにヒドロキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換さ

れたフェニル基(例えばp-ヒドロキシフェニル基、p-ジアルキルアミノフェニル基、o,p-ジアルコキシフェニル基等)が好ましい。

#### 【0083】

一般式(B)においてR121とRED12、R122とR121、またはED12とRED12とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、5員～7員環の単環または縮合環で、置換もしくは無置換の環状構造である。R121とRED12とが環構造を形成するとき、その具体例としてはピロリジン環、ピロリン環、イミダゾリジン環、イミダゾリン環、チアゾリジン環、チアゾリン環、ピラゾリジン環、ピラゾリン環、オキサゾリジン環、オキサゾリン環、インダン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、インドリン環、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロ-1,4-オキサジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-オキサジン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾフラン環、2,3-ジヒドロベンゾチオフェン環等が挙げられる。ED12とRED12とが環構造を形成するとき、ED12は好ましくはアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を表し、形成される環構造の具体例としては、テトラヒドロピラジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロイソキノリン環などが挙げられる。R122とR121とが環構造を形成するとき、その具体例としてはシクロヘキサン環、シクロペンタン環などが挙げられる。

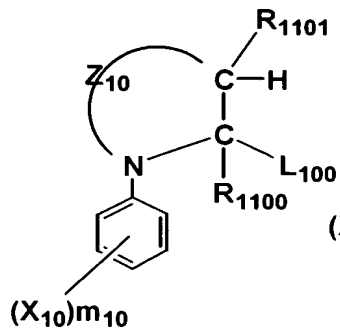
#### 【0084】

本発明の一般式(A)で表される化合物のうちさらに好ましいものは、以下の一般式(10)～(12)で、また一般式(B)で表される化合物のうちさらに好ましいものは、以下の一般式(13)および(14)で表される。

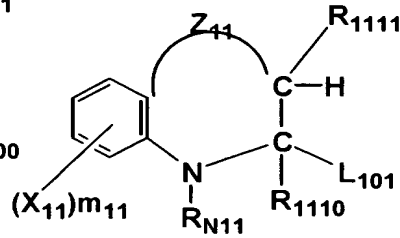
#### 【0085】

## 【化 4】

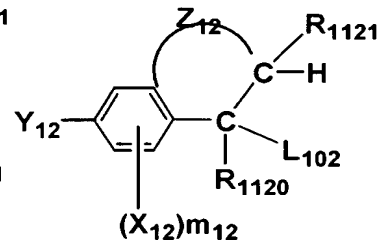
一般式 (10)



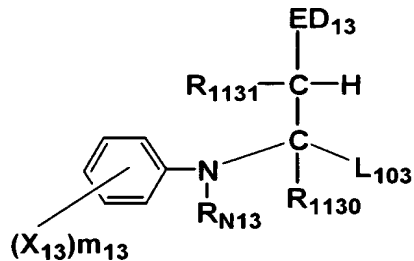
一般式 (11)



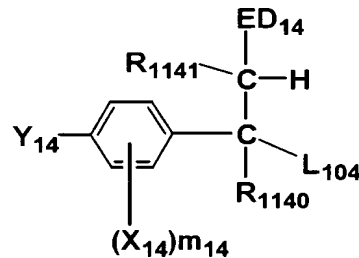
一般式 (12)



一般式 (13)



一般式 (14)



## 【0086】

一般式(10)～(14)において、L100、L101、L102、L103、L104は一般式(A)のL11に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。R1100とR1101、R1110とR1111、R1120とR1121、R1130とR1131、R1140とR1141は、それぞれ一般式(B)のR122とR121に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。ED13、ED14はそれぞれ一般式(B)のED12と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。X10、X11、X12、X13、X14はそれぞれベンゼン環に置換可能な置換基を表し、m10、m11、m12、m13、m14はそれぞれ0～3の整数を表し、これらが複数の時、複数のX10、X11、X12、X13、X14は同じでも異なってもよい。Y12およびY14はアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族の含窒素ヘテロ環基(ピロリル基、ピペリジニル基、インドリニル基、ピペラジノ基、モルホリノ基など)、ヒド

ロキシ基、アルコキシ基を表す。

#### 【0087】

Z10、Z11、Z12は、特定の環構造を形成しうる非金属原子団を表す。Z10が形成する特定の環構造とは、5員または6員の、単環もしくは縮合環の、含窒素芳香族ヘテロ環のテトラヒドロ体もしくはヘキサヒドロ体にあたる環構造で、具体的にはピロリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、などが例として挙げられる。Z11が形成する特定の環構造とは、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。Z12が形成する特定の環構造とは、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環である。

#### 【0088】

RN11、RN13はそれぞれ水素原子、または窒素原子に置換可能な置換基である。置換基としては具体的に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アシル基であり、好ましくはアルキル基、アリール基である。

#### 【0089】

X10、X11、X12、X13、X14で表されるベンゼン環に置換可能な置換基としては、一般式(A)のRED11が有していてもよい置換基の例と同じものが具体例として挙げられる。好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、ニトロ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、スルファモイル基等である。m10、m11、m12、m13、m14は好ましくは0～2であり、さらに好ましくは0または1である。

#### 【0090】

Y12およびY14は好ましくはアルキルアミノ基、アリアルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族の含窒素ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する5～6員の非芳香族含窒素ヘテロ環基、ヒドロキシ基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基(特にジアルキルアミノ基)または窒素原子で置換する5～6員の非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

### 【0091】

一般式(13)においてR1131とX13、R1131とRN13、R1130とX13、またはR1130とRN13とが結合して、環状構造を形成していてもよい。また一般式(14)においてR1141とX14、R1141とR1140、ED14とX14、またはR1140とX14とが結合して、環状構造を形成していてもよい。ここで形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、5員～7員環の単環または縮合環で、置換もしくは無置換の環状構造である。一般式(13)においてR1131とX13とが結合して環状構造を形成する場合、およびR1131とRN13とが結合して環状構造を形成する場合は、環状構造を形成しない場合と同様に、一般式(13)で表される化合物の好ましい例である。一般式(13)においてR1131とX13とで形成される環構造としては具体的に、インドリン環(この場合、R1131は単結合を表すことになる)、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-オキサジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-チアジン環、などが挙げられる。特に好ましくはインドリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。一般式(13)においてR1131とRN13とで形成される環構造としては具体的に、ピロリジン環、ピロリン環、イミダゾリジン環、イミダゾリン環、チアゾリジン環、チアゾリン環、ピラゾリジン環、ピラゾリン環、オキサゾリジン環、オキサゾリン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、インドリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロ-1,4-オキサジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-オキサジン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾフラン環、2,3-ジヒドロベンゾチオフェン環、等が挙げられる。

特に好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。

#### 【0092】

一般式(14)においてR1141とX14とが結合して環状構造を形成する場合、およびED14とX14とが結合して環状構造を形成する場合は、環構造を形成しない場合と同様に、一般式(14)で表される化合物の好ましい例である。一般式(14)においてR1141とX14とが結合して形成する環状構造としては、インダン環、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、インドリン環などが挙げられる。ED14とX14とが結合して形成する環状構造としては、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロシンノリン環などが挙げられる。

#### 【0093】

次に一般式(1)～(3)について説明する。

一般式(1)～(3)において、R1、R2、R11、R12、R31はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、これらは一般式(A)のR112と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。L1、L21、L31はそれぞれ独立に脱離基を表し、これは一般式(A)のL11について説明した中で具体例として挙げた基と同じ基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。X1、X21はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、それぞれ独立に一般式(A)のRED11が置換基を有する時の置換基の例と同じものが挙げらる。m1、m21は0～3の整数を表し、好ましくは0～2であり、より好ましくは0または1である。

#### 【0094】

RN1、RN21、RN31は水素原子または窒素原子に置換可能な置換基を表し、置換基としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、これらはさらに置換基を有していてもよく、その置換基としては一般式(A)のRED11が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。RN1、RN21、RN31は水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましい。

#### 【0095】

R13、R14、R32、R33、Ra、Rbはそれぞれ独立に水素原子または炭素原子に置換可能な置換基を表す。置換基としては一般式(A)においてRED11が有していても良い置換基と同じものが挙げられる。好ましくは、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基などである。

#### 【0096】

一般式(1)においてZ1は窒素原子およびベンゼン環の2つの炭素原子と共に6員環を形成し得る原子団を表す。Z1が形成する6員環は、一般式(1)のベンゼン環と縮合した非芳香族のヘテロ環であり、具体的には縮合するベンゼン環も含めた環構造としてテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環であり、これらは置換基を有していてもよい。置換基としては、一般式(A)のR112が置換基を表す時の例と同じものが挙げられ、その好ましい範囲もまた同じである。

#### 【0097】

一般式(1)においてZ1は好ましくは窒素原子およびベンゼン環の2つの炭素原子と共にテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環を形成する原子団を表す。

#### 【0098】

一般式(2)においてED21は電子供与性基を表し、これは一般式(B)のED12と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

#### 【0099】

一般式(2)においてRN21、R13、R14、X21およびED21のいずれか2つは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここでRN21とX21が結合して形成される環状構造とは、好ましくはベンゼン環と縮合した5員～7員の非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、その具体例としては、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環、2,3-ジヒドロ-5,6-ベンゾ-1,4-チアジン環などが挙げられる。好ましくはテトラヒド



ロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環である。

#### 【0100】

一般式(3)においてRN31がアリール基以外の基を表す時、RaおよびRbは互いに結合して芳香族環を形成する。ここに芳香族環とはアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基)および芳香族ヘテロ環基(例えばピリジン環基、ピロール環基、キノリン環基、インドール環基など)であり、アリール基が好ましい。該芳香族環基は置換基を有していてもよく、その置換基としては一般式(1)におけるX1が置換基を表す時に挙げた置換基と同じものが挙げられ、その好ましい範囲もまた同じである。

#### 【0101】

一般式(3)においてRaおよびRbは、互いに結合して芳香族環(特にフェニル基)を形成する場合が好ましい。

#### 【0102】

一般式(3)においてR32は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アミノ基などであり、ここにR32がヒドロキシ基を表す時、同時にR33が電子求引性基を表す場合も好ましい例の1つである。ここに電子求引性基とは、アシル基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味し、アシル基、アルコシキカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基が好ましい。

#### 【0103】

次にタイプ2の化合物について説明する。

タイプ2の化合物は1電子酸化されて1電子酸化体となった後に、初めて結合開裂反応を伴ってさらにもう1電子を放出し、言い換えればさらに1電子酸化され得る化合物である。ここに結合開裂反応とは炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がこれに付随してもよい。

#### 【0104】

但しタイプ2の化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上（好ましくは2～6つ、より好ましくは2～4つ）有する化合物である。より好ましくは2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。吸着性基の数は、好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4が良い。吸着性基については後述する。

# 【0105】

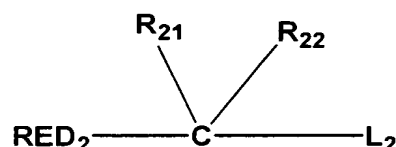
タイプ2の化合物のうち好ましい化合物は一般式(C)で表される。

# 【0106】

一般式 (C)

# 【化5】

一般式 (C)



# 【0107】

ここに一般式 (C) で表される化合物は、RED<sub>2</sub>で表される還元性基が1電子酸化された後、自発的にL<sub>2</sub>を結合開裂反応により離脱することで、即ちC(炭素原子)－L<sub>2</sub>結合が開裂することで、これに伴いさらに電子を1つ放出し得る化合物である。

# 【0108】

一般式(C)においてRED<sub>2</sub>は一般式(B)のRED<sub>12</sub>と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。L<sub>2</sub>は一般式(A)のL<sub>11</sub>について説明したのと同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。なおL<sub>2</sub>がシリル基を表す時、該化合物は分子内に、2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>は水素原子または置換基を表し、これらは一般式(A)のR<sub>112</sub>と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。RED<sub>2</sub>とR<sub>21</sub>とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。

# 【0109】

ここで形成される環構造とは、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、非芳香

族の炭素環またはヘテロ環であり、置換基を有していてもよい。但し該環構造が、芳香族環または芳香族ヘテロ環のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造であることはない。置換基としては一般式 (A) の R E D 11 が置換基を有する時の置換基の例と同じものが挙げられる。環構造として好ましくは、芳香族環または芳香族ヘテロ環のジヒドロ体に相当する環構造で、その具体例としては、例えば 2-ピロリン環、2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 4-ジヒドロピリジン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環、ベンゾ- $\alpha$ -ピラン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などが挙げられる。

#### 【0110】

好ましくは、2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などが挙げられ、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、1, 2-ジヒドロキノリン環がより好ましく、インドリン環が特に好ましい。

#### 【0111】

次にタイプ 3 の化合物について説明する。

タイプ 3 の化合物は 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合形成反応を経た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得ることを特徴とする化合物であり、ここに結合形成反応とは炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-硫黄、炭素-酸素などの原子間結合の形成を意味する。

#### 【0112】

タイプ 3 の化合物は好ましくは、1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続いて分子内に共存する反応性基部位（炭素-炭素 2 重結合部位、炭素-炭素 3 重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位）と反応して結合を形成した後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し

得ることを特徴とする化合物である。

【0113】

タイプ3の化合物が1電子酸化されて生成する1電子酸化体とはカチオンラジカル種であるが、そこからプロトンの脱離を伴って中性のラジカル種となる場合も在り得る。この1電子酸化体(カチオンラジカル種もしくはラジカル種)が、同じ分子内に共存する炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位と反応し、炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-硫黄、炭素-酸素などの原子間結合を形成して、分子内に新たな環構造を形成する。その際同時に、もしくはその後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子が放出される点にタイプ3の化合物の特徴がある。

【0114】

さらに詳細に述べるとタイプ3の化合物は、1電子酸化された後にこの結合形成反応により新たに環構造を有するラジカル種を生成するが、このラジカル種から直接もしくはプロトンの脱離を伴って、さらに2電子目の電子が放出され、酸化される特徴を有している。

【0115】

タイプ3の化合物にはさらに、そうして生成した2電子酸化体がその後、ある場合には加水分解反応を受けた後に、またある場合には直接、プロトンの移動に伴う互変異性化反応を起して、そこからさらに1電子以上、通常2電子以上の電子を放出し、酸化される能力を有しているものが含まれる。あるいはまたこうした互変異性化反応を経由せずに、直接その2電子酸化体から、さらに1電子以上、通常2電子以上の電子を放出し、酸化される能力を有しているものが含まれる。

【0116】

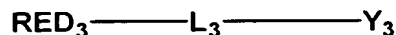
タイプ3の化合物は好ましくは、一般式(D)で表される。

【0117】

一般式 (D)

## 【化6】

## 一般式(D)



## 【0118】

一般式(D)においてRED<sub>3</sub>は1電子酸化され得る還元性基を表し、Y<sub>3</sub>はRED<sub>3</sub>が1電子酸化された後に反応する反応性基部位を表し、具体的には炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す。L<sub>3</sub>はRED<sub>3</sub>とY<sub>3</sub>とを連結する連結基を表す。

## 【0119】

一般式(D)においてRED<sub>3</sub>は、一般式(B)のRED<sub>12</sub>と同義の基を表す。

## 【0120】

一般式(D)においてRED<sub>3</sub>は、好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基（特に含窒素ヘテロ環基が好ましい）であり、さらに好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、このうちヘテロ環基に関しては、テトラヒドロキノリン環基、テトラヒドロキノキサリン環基、テトラヒドロキナゾリン環基、インドリン環基、インドール環基、カルバゾール環基、フェノキサジン環基、フェノチアジン環基、ベンゾチアゾリン環基、ピロール環基、イミダゾール環基、チアゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾイミダゾリン環基、ベンゾチアゾリン環基、3,4-メチレンジオキシフェニル-1-イル基などが好ましい。

RED<sub>3</sub>として特に好ましくはアリールアミノ基（特にアニリノ基）、アリール基（特にフェニル基）、芳香族または非芳香族のヘテロ環基である。

## 【0121】

ここでRED<sub>3</sub>がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの電子供与性基を有していることが好ましい。ここに電子供与性基とは、即ち、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホンアミド基、アシ

ルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（例えばインドリル基、ピロリル基、インダゾリル基）、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基（ピロリジニル基、インドリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基、チオモルホリノ基など）である。ここで活性メチン基とは、2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

#### 【0122】

RED3がアリール基を表す時、そのアリール基の置換基としてより好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

#### 【0123】

一般式(D)においてY3で表される反応性基が置換基を有する炭素-炭素2重結合または炭素-炭素3重結合を含む有機基を表す時、その置換基として好ましくは、アルキル基（好ましくは炭素数1～8）、アリール基（好ましくは炭素数6～12）、アルコシカルボニル基（好ましくは炭素数2～8）、カルバモイル基、アシル基、電子供与性基などである。ここに電子供与性基とは、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～8）、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基（好ましくは炭素数1～8）、アリールアミノ基（好ましくは炭素数6～12）、ヘテロ環アミノ基（好ましくは炭素数2～6）、スルホンアミド基、アシルアミノ基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～8）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～12）、およびこれらの基を置換基に有するアリール基（アリール部分の炭素数は好ましくは6～12）である。

ヒドロキシ基がシリル基で保護されていてもよく、例えばトリメチルシリルオキシ基、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、フェニルジメチルシリルオキシ基などが挙げられる。炭素-炭素2重結合部位および炭素-炭素3重結合部位の例としては、ビニル基、エチニル基が挙げられる。

#### 【0124】

Y3が置換基を有する炭素-炭素2重結合部位を含む有機基を表すとき、その置換基としてより好ましくは、アルキル基、フェニル基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などであり、ここに電子供与性基として好ましくは、アルコキシ基、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよい）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、スルホンアミド基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基、およびこれら電子供与性基を置換基に有するフェニル基である。

#### 【0125】

なおここで炭素-炭素2重結合部位を含む有機基が置換基としてヒドロキシ基を有する時、Y3は右記部分構造： $>C1=C2(-OH)-$ を含むことになるが、これは互変異性化して右記部分構造： $>C1H-C2(=O)-$ となっても良い。さらにこの場合に、該C1炭素に置換する置換基が電子求引性基である場合もまた好ましく、この場合Y3は「活性メチレン基」または「活性メチン基」の部分構造を有することになる。このような活性メチレン基または活性メチン基の部分構造を与え得る電子求引性基とは、上述の「活性メチン基」の説明の中で説明したものと同一である。

#### 【0126】

Y3が置換基を有する炭素-炭素3重結合部位を含む有機基を表すとき、その置換基としてはアルキル基、フェニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などが好ましく、ここに電子供与性基として好ましくは、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基、およびこれら電子供与性基を置換基に有するフェニル基である。

## 【0127】

Y3が芳香族基部位を含む有機基を表す時、芳香族基として好ましくは電子供与性基を置換基として有するアリール基（特にフェニル基が好ましい）またはインドール環基で、ここに電子供与性基として好ましくは、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよい）、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、活性メチン基、スルホンアミド基、メルカプト基である。

## 【0128】

Y3がベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す時、ベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基として好ましくはアニリン構造を部分構造として内在するもので、例えば、インドリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン環基、4-キノロン環基などが挙げられる。

## 【0129】

一般式(D)においてY3で表される反応性基としてより好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基を含む有機基である。さらに好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、電子供与性基を置換基として有するフェニル基、インドール環基、アニリン構造を部分構造として内在するベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基である。ここに炭素-炭素2重結合部位は少なくとも1つの電子供与性基を置換基として有することがより好ましい。

## 【0130】

一般式(D)においてY3で表される反応性基が、これまでに説明した範囲から選択された結果として、一般式(D)においてRED3で表される還元性基と同じ部分構造を有する場合もまた、一般式(D)で表される化合物の好ましい例である。

## 【0131】

一般式(D)においてL3は、RED3とY3とを連結する連結基を表し、具体的には単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基、-O-、-S-、-NRN-、-C(=O)-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-、-P(=O)-の各基の単独、またはこれらの基の組み合わせからなる基を表す。ここにRNは水素原子、アル



キル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。L3で表される連結基は置換基を有していてもよい。置換基としては、一般式(A)のRED11が有していてもよい置換基として説明したものと同一ものが挙げられる。L3で表される連結基は、RED3およびY3で表される基の任意の位置で、それぞれの任意の1個の水素原子と置換する形で、連結され得る。

#### 【0132】

一般式(D)のL3で表される基は、一般式(D)のRED3が酸化されて生成するカチオンラジカル種( $X^{+\cdot}$ )、またはそこからプロトンの脱離を伴って生成するラジカル種( $X^{\cdot}$ )と、一般式(D)のY3で表される反応性基とが反応して結合形成する際、これに関わる原子団が、L3を含めて3～7員の環状構造を形成しうることが好ましい。この為にはラジカル種( $X^{+\cdot}$ または $X^{\cdot}$ )、Yで表される反応性基、およびLが、3～7個の原子団で連結されていることが好ましい。

#### 【0133】

L3の好ましい例としては、単結合、アルキレン基(特にメチレン基、エチレン基、プロピレン基)、アリーレン基(特にフェニレン基)、 $-C(=O)-$ 基、 $-O-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-N$ (アルキル基) $-$ 基、およびこれらの基の組み合わせからなる2価の連結基が挙げられる。

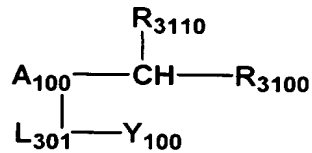
#### 【0134】

一般式(D)で表される化合物のうち、好ましい化合物は、以下の一般式(D-1)～(D-4)によって表される。

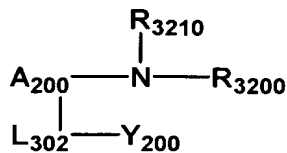
#### 【0135】

## 【化 7】

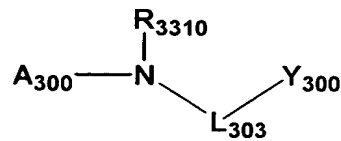
## 一般式 (D-1)



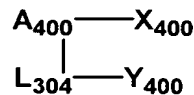
## 一般式 (D-2)



## 一般式 (D-3)



## 一般式 (D-4)



## 【0136】

一般式(D-1)～(D-4)においてA100、A200、A400はアリーレン基または2価のヘテロ環基を表し、A300はアリール基またはヘテロ環基を表わす。これらの環基の好ましい範囲は一般式(D)のRED3の好ましい範囲と同じである。L301、L302、L303、L304は連結基を表し、これは一般式(D)のL3と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。Y100、Y200、Y300、Y400は反応性基を表し、これは一般式(D)のY3と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。R3100、R3110、R3200、R3210、R3310は水素原子または置換基を表す。R3100、R3110は好ましくは水素原子、アルキル基またはアリール基である。R3200、R3310は好ましくは水素原子である。R3210は好ましくは置換基であり、置換基として好ましくはアルキル基またはアリール基である。R3110はA100と、R3210はA200と、R3310はA300と、それぞれ結合して環構造を形成していてもよい。ここに形成される環構造として好ましくは、テトラリ

ン環、インダン環、テトラヒドロキノリン環、インドリン環などである。X400 はヒドロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基を表し、好ましくはヒドロキシ基、メルカプト基で、より好ましくはメルカプト基である。

### 【0137】

一般式(D-1)~(D-4)のうち、より好ましい化合物は、一般式(D-2)、(D-3)、(D-4)で表される化合物である。さらに好ましくは一般式(D-2)または(D-3)で表される化合物である。

### 【0138】

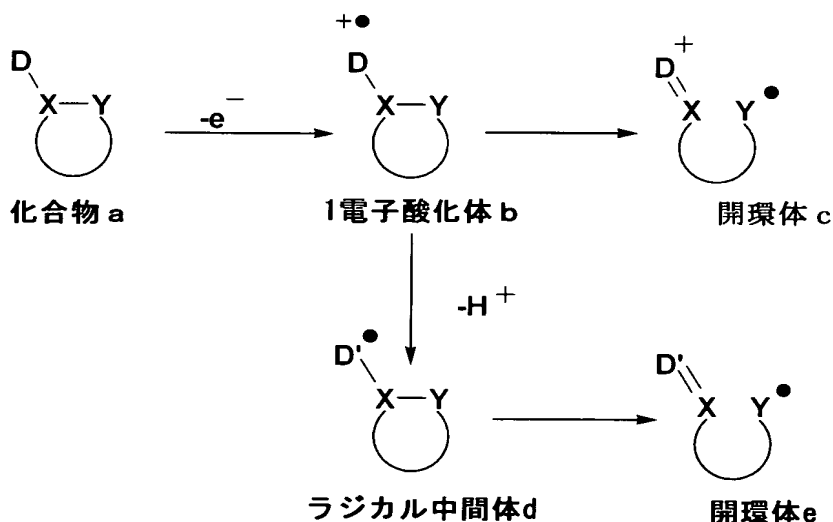
次にタイプ4の化合物について説明する。

タイプ4の化合物は還元性基の置換した環構造を有する化合物であり、該還元性基が1電子酸化された後、環構造の開裂反応を伴ってさらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物である。

タイプ4の化合物は1電子酸化を受けた後に環構造が開裂する。ここで言う環の開裂反応は、下記で表される形式のものを指す。

### 【0139】

#### 【化8】



### 【0140】

式中、化合物aはタイプ4の化合物を表す。化合物a中、Dは還元性基を表し、X、Yは環構造中の1電子酸化後に開裂する結合を形成している原子を表す。ま

ず化合物aが1電子酸化されて1電子酸化体bを生成する。ここからD-Xの単結合が2重結合になると同時にX-Yの結合が切断され開環体cが生成する。あるいはまた1電子酸化体bからプロトンの脱離を伴ってラジカル中間体dが生成し、ここから同様に開環体eを生成する経路をとる場合もある。このように生成した開環体cまたはeから、引き続きさらに1つ以上の電子が放出される点に本発明の化合物の特徴がある。

#### 【0141】

タイプ4の化合物が有する環構造とは、3～7員環の炭素環またはヘテロ環であり、単環もしくは縮環の、飽和もしくは不飽和の非芳香族の環を表す。好ましくは飽和の環構造であり、より好ましくは3員環あるいは4員環である。好ましい環構造としてはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アジリジン環、アゼチジン環、エピスルフィド環、チエタン環が挙げられる。より好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アゼチジン環であり、特に好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、アゼチジン環である。環構造は置換基を有していても良い。

#### 【0142】

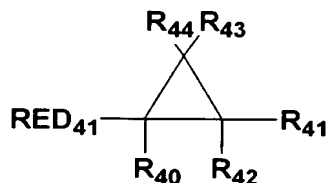
タイプ4の化合物は好ましくは一般式(E)または(F)で表される。

#### 【0143】

一般式 (E)

#### 【化9】

一般式 (E)

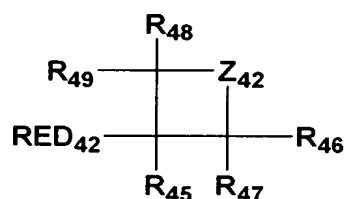


#### 【0144】

一般式 (F)

## 【化10】

## 一般式(F)



## 【0145】

一般式(E)および一般式(F)においてRED41およびRED42は、それぞれ一般式(B)のRED12と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。R40～R44およびR45～R49は、それぞれ水素原子または置換基を表す。置換基としてはRED12が有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。一般式(F)においてZ42は、 $-CR_{420}R_{421}-$ 、 $-NR_{423}-$ 、または $-O-$ を表す。ここにR420、R421は、それぞれ水素原子または置換基を表し、R423は水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

## 【0146】

一般式(E)においてR40は、好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル基を表し、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基であり、特に好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基である。

## 【0147】

R41～R44は、これらのうち少なくとも1つがドナー性基である場合と、R41とR42、あるいはR43とR44がともに電子求引性基である場合が好ましい。ここで、電子求引性基は、既に活性メチン基についての説明の中で説明したのと同じである。より好ましくはR41～R44の少なくとも1つがドナー性基である場合

である。さらに好ましくはR41～R44の少なくとも1つがドナー性基であり且つ、R41～R44の中でドナー性基でない基が水素原子またはアルキル基である場合である。

#### 【0148】

ここで言うドナー性基とは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、活性メチン基、あるいはRED41およびRED42として好ましい基の群から選ばれる基である。ドナー性基として好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、窒素原子を環内に1つ持つ5員環の芳香族ヘテロ環基（単環でも縮環でもよい）、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、少なくとも1つの電子供与性基で置換されたフェニル基（ここでは電子供与性基はヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基を表す）が用いられる。より好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子を環内に1つ持つ5員環の芳香族ヘテロ環基（ここでは芳香族ヘテロ環はインドール環、ピロール環、カルバゾール環を表す）、電子供与性基で置換されたフェニル基（ここでは特に3つ以上のアルコキシ基で置換されたフェニル基、ヒドロキシ基またはアルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基を表す）が用いられる。特に好ましくはアリールアミノ基、窒素原子を環内に1つ持つ5員環の芳香族ヘテロ環基（ここでは3-インドリル基を表す）、電子供与性基で置換されたフェニル基（ここでは特にトリアルコキシフェニル基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基を表す）が用いられる。

#### 【0149】

一般式(F)においてR45の好ましい範囲は、上述の一般式(E)のR40のそれと同じである。R46～R49として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、メルカプト基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基であり

、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基である。特に好ましい R46～R49は、Z42が-CR420R421-で表される基の場合には水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基であり、Z42が-NR423-を表す場合には水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基であり、Z42が-O-を表す場合には水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。

#### 【0150】

Z42として好ましくは-CR420R421-または-NR423-であり、より好ましくは-NR423-である。R420、R421は好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、メルカプト基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基である。R423は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表し、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、t-アミル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、アリル基、フェニル基、ナフチル基、2-ピリジル基、4-ピリジル基、2-チアゾリル基である。

#### 【0151】

R40～R49およびR420、R421、R423の各基が置換基である場合にはそれぞれ総炭素数が40以下のものが好ましく、より好ましくは総炭素数30以下で、特に好ましくは総炭素数15以下である。またこれらの置換基は互いに結合して、あるいは分子中の他の部位(RE D41、RE D42あるいはZ42)と結合して環を形成していても良い。

#### 【0152】

本発明のタイプ1、3、4の化合物は、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」であるか、または「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」であることが好ましい。本発明のタイプ1、3、4の化合物は、より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」である。タイ

プ2の化合物は、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上有する化合物」である。タイプ1～4の化合物はさらに好ましくは「2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物」である。

#### 【0153】

本発明のタイプ1～4の化合物においてハロゲン化銀への吸着性基とは、ハロゲン化銀に直接吸着する基、またはハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基(またはその塩)、チオン基( $-C(=S)-$ )、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、カチオン性基、またはエチニル基である。但し、本発明のタイプ2の化合物においては、吸着性基としてスルフィド基は含まれない。

#### 【0154】

吸着性基としてメルカプト基(またはその塩)とは、メルカプト基(またはその塩)そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも1つのメルカプト基(またはその塩)の置換したヘテロ環基またはアリール基またはアルキル基を表す。ここにヘテロ環基は、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズチアゾール環基、ベンズオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また4級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなってもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダゾリウム環基、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基(例えば1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート環基)が好ましい。アリール基としてはフェニル基またはナフチル基が挙げられる。アルキル基としては炭素数1～30の直鎖または分岐または環状のアルキル基が挙げられる。メルカプト基が塩を形成する



とき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等)、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

#### 【0155】

吸着性基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となってもよく、具体的にはチオアミド基(ここでは $-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-$ 基)、および該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルビツール酸基、2-チオキソーオキサゾリジン-4-オン基などが挙げられる。

#### 【0156】

吸着性基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となった場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない(チオン基の $\alpha$ 位に水素原子を持たない)、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

#### 【0157】

吸着性基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀( $>\text{N}^+\text{Ag}$ )を形成しうる $-\text{NH}-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、または配位結合で銀イオンに配位し得る、“ $-\text{S}-$ ”基または“ $-\text{Se}-$ ”基または“ $-\text{Te}-$ ”基または“ $=\text{N}-$ ”基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンズイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフエン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンズセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンズテルルアゾール基などが挙げられる。好ましくは前者である。

## 【0158】

吸着性基としてスルフィド基とは、“-S-”の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル(またはアルキレン)-S-アルキル(またはアルキレン)、アリール(またはアリーレン)-S-アルキル(またはアルキレン)、アリール(またはアリーレン)-S-アリール(またはアリーレン)の部分構造を有する基である。さらにこれらのスルフィド基は、環状構造を形成していてもよく、また-S-S-基となっていてよい。環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1,3-ジチオラン環または1,2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環(チオモルホリン環)などを含む基が挙げられる。スルフィド基として特に好ましくはアルキル(またはアルキレン)-S-アルキル(またはアルキレン)の部分構造を有する基である。

## 【0159】

吸着性基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。但し、該カチオン性基が色素構造を形成する原子団(例えばシアニン発色団)の一部となることはない。ここにアンモニオ基とは、トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリールアンモニオ基、アルキルジアリールアンモニオ基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリオ基などが挙げられる。好ましくはピリジニオ基およびイミダゾリオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基およびイミダゾリオ基の場合、置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

## 【0160】

吸着性基としてエチニル基とは、 $-C\equiv CH$ 基を意味し、水素原子は置換され

ていてもよい。

上記の吸着性基は任意の置換基を有していてもよい。

#### 【0161】

なお吸着性基の具体例としては、さらに特開平11-95355号の明細書4～7頁に記載されているものが挙げられる。

#### 【0162】

本発明において吸着性基として好ましいものは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基（例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズオキサゾール基、2-メルカプトベンズチアジアゾール基、1, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート基など）、またはイミノ銀 ( $>N Ag$ ) を形成しうる-NH-基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基（例えば、ベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など）である。特に好ましくは、5-メルカプトテトラゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、およびベンゾトリアゾール基であり、最も好ましいのは、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、および5-メルカプトテトラゾール基である。

#### 【0163】

本発明の化合物のうち、分子内に2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する化合物もまた特に好ましい化合物である。ここにメルカプト基 ( $-SH$ ) は、互変異性化できる場合にはチオン基となってもよい。この様な化合物の例としては、以上述べてきたメルカプト基もしくはチオン基を部分構造として有する吸着性基（例えば環形成チオアミド基、アルキルメルカプト基、アリールメルカプト基、ヘテロ環メルカプト基など）を分子内に2つ以上有する化合物であってもよいし、また吸着性基の中で、2つ以上のメルカプト基またはチオン基を部分構造として有する吸着性基（例えばジメルカプト置換含窒素テロ環基）を、1つ以上有していてもよい。

#### 【0164】

2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する吸着性基（ジメルカプト置換

含窒素テロ環基など)の例としては、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-チアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-オキサゾール基、2, 7-ジメルカプト-5-メチル-s-トリアゾロ(1, 5-a)-ピリミジン、2, 6, 8-トリメルカプトプリン、6, 8-ジメルカプトプリン、3, 5, 7-トリメルカプト-s-トリアゾロトリアジン、4, 6-ジメルカプトピラゾロピリミジン、2, 5-ジメルカプトイミダゾールなどが挙げられ、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基が特に好ましい。

#### 【0165】

吸着性基は、一般式(A)～(F)および一般式(1)～(3)のどこに置換されていてもよいが、一般式(A)～(D)においては、RED11、RED12、RED2、RED3に、一般式(E)、(F)においては、RED41、R41、RED42、R46～R48に、一般式(1)～(3)においては、R1、R2、R11、R12、R31、L1、L21、L31を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに、一般式(A)～(F)全て、RED11～RED42に置換されていることがより好ましい。

#### 【0166】

分光増感色素の部分構造とは、分光増感色素の発色団を含む基であり、分光増感色素化合物から任意の水素原子または置換基を除いた残基である。分光増感色素の部分構造は、一般式(A)～(F)および一般式(1)～(3)のどこに置換されていてもよいが、一般式(A)～(D)においては、RED11、RED12、RED2、RED3に、一般式(E)、(F)においては、RED41、R41、RED42、R46～R48に、一般式(1)～(3)においては、R1、R2、R11、R12、R31、L1、L21、L31を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに、一般式(A)～(F)全て、RED11～RED42に置換されていることがより好ましい。好ましい分光増感色素は、典型的にカラー増感技法で用いられる分光増感色素であり、例えばシアニン色素類、複合シアニン色素類、メロシ

アニン色素類、複合メロシアニン色素類、同極のシアニン色素類、スチリル色素類、ヘミシアニン色素類を含む。代表的な分光増感色素は、リサーチディスクロージャー、アイテム 36544、1994年9月に開示されている。前記リサーチディスクロージャー、もしくはF.M.HamerのThe Cyanine dyes and Related Compounds (Interscience Publishers, New yprk, 1964)に記載される手順によって当業者は、これらの色素を合成することができる。さらに特開平 11-95355号(米国特許 6,054,260号)の明細書 7~14頁に記載された色素類が全てそのまま当てはまる。

#### 【0167】

本発明のタイプ 1~4 の化合物は、その総炭素数が 10~60 の範囲のものが好ましい。より好ましくは 10~50、さらに好ましくは 11~40 であり、特に好ましくは 12~30 である。

#### 【0168】

本発明のタイプ 1~4 の化合物は、これを用いたハロゲン化銀写真感光材料が露光されることを引き金に 1 電子酸化され、引き続く反応の後、さらに 1 電子、あるいはタイプによっては 2 電子以上の電子が放出され、酸化されるが、その 1 電子目の酸化電位は、約 1.4 V 以下が好ましく、さらには 1.0 V 以下が好ましい。この酸化電位は好ましくは 0 V より高く、より好ましくは 0.3 V より高い。従って酸化電位は好ましくは約 0~約 1.4 V、より好ましくは約 0.3~約 1.0 V の範囲である。

#### 【0169】

ここに酸化電位はサイクリックボルタンメトリーの技法で測定でき、具体的には試料をアセトニトリル:水(0.1 M の過塩素酸リチウムを含む) = 80%:20% (容量%) の溶液に溶解し、10 分間窒素ガスを通気した後、ガラス状のカーボンディスクを動作電極に用い、プラチナ線を対電極に用い、そしてカロメル電極(SCE)を参照電極に用いて、25℃で、0.1 V/秒の電位走査速度で測定したものである。サイクリックボルタンメトリー波のピーク電位の時に酸化電位対 SCE をとる。

#### 【0170】

本発明のタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに1電子を放出する化合物である場合には、この後段の酸化電位は好ましくは $-0.5\text{ V}$ ～ $-2\text{ V}$ であり、より好ましくは $-0.7\text{ V}$ ～ $-2\text{ V}$ であり、さらに好ましくは $-0.9\text{ V}$ ～ $-1.6\text{ V}$ である。

#### 【0171】

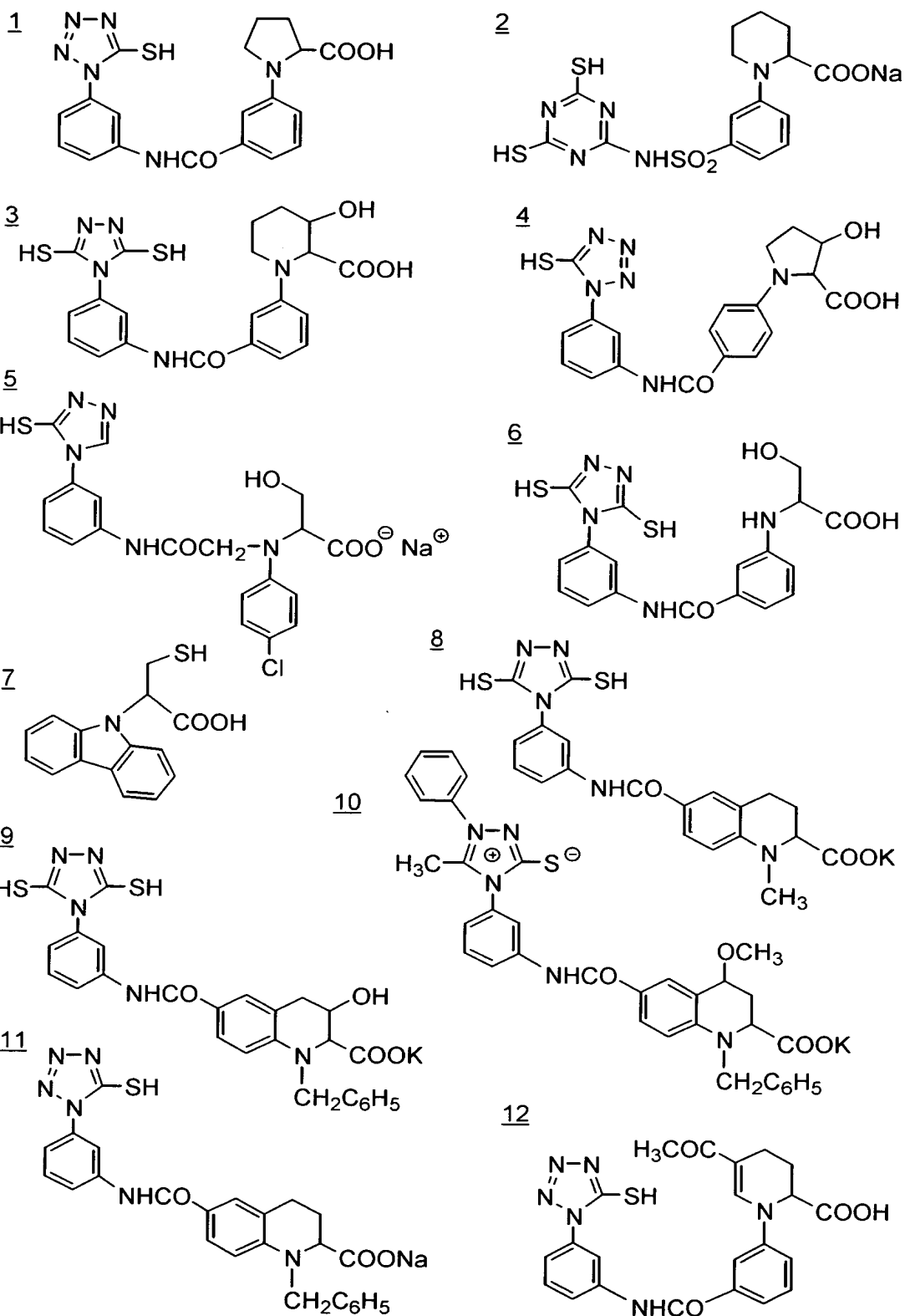
本発明のタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに2電子以上の電子を放出し、酸化される化合物である場合には、この後段の酸化電位については特に制限はない。2電子目の酸化電位と3電子目以降の酸化電位が明確に区別できない点で、これらを実際に正確に測定し区別することは困難な場合が多いためである。

#### 【0172】

以下に本発明のタイプ1～4の化合物の具体例を列挙するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

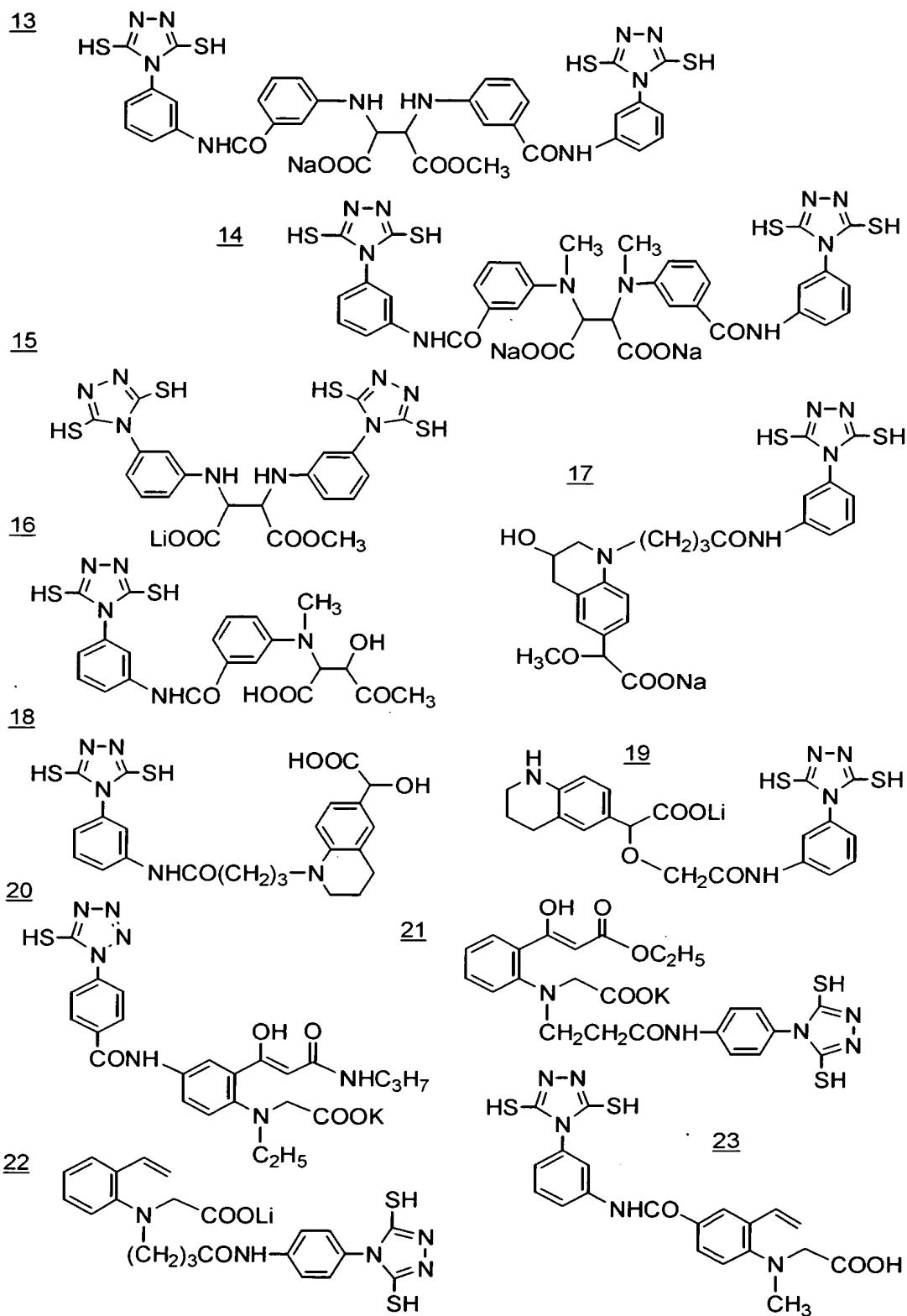
#### 【0173】

## 【化 11】



## 【0174】

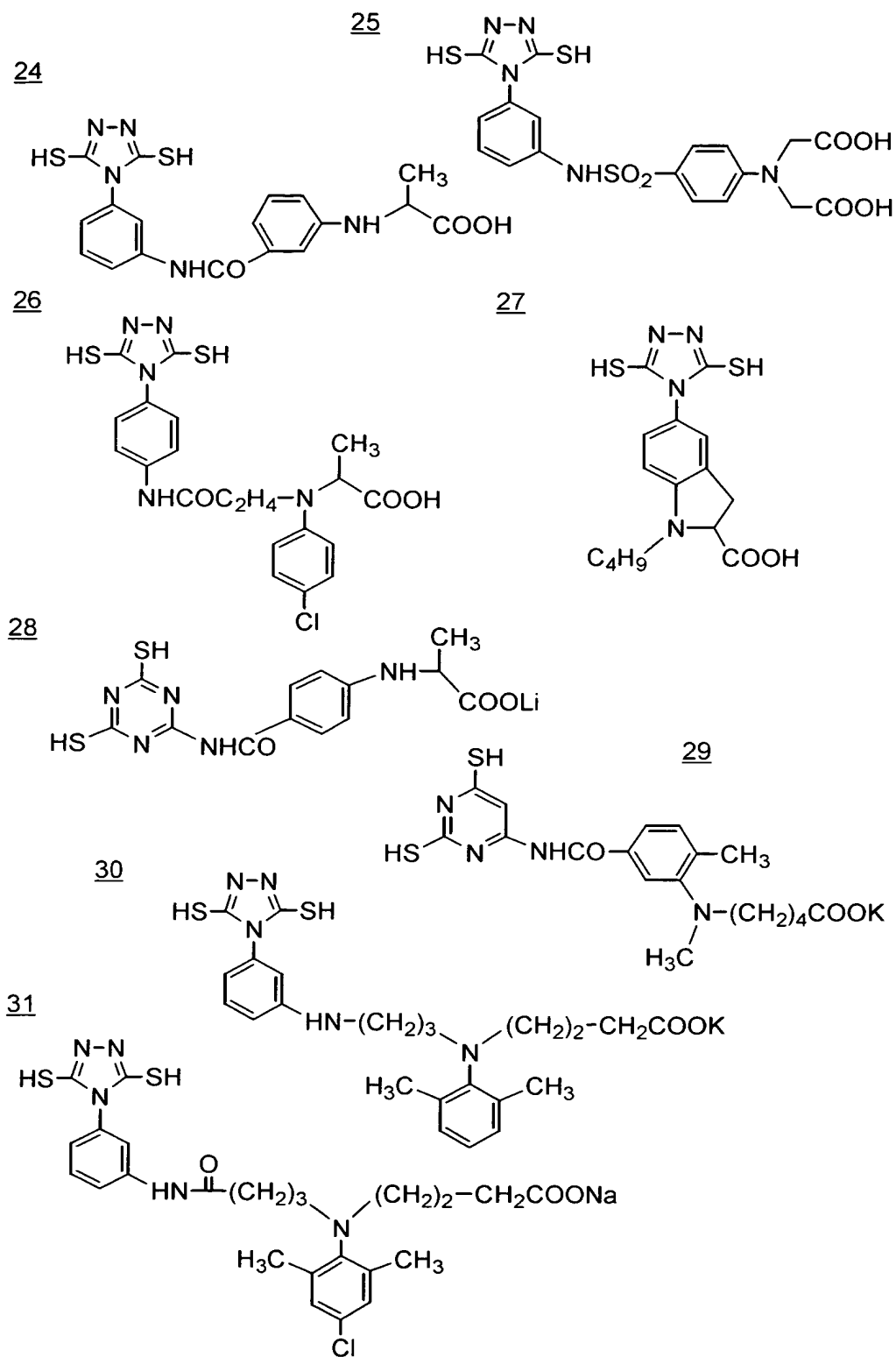
## 【化 12】



## 【0175】

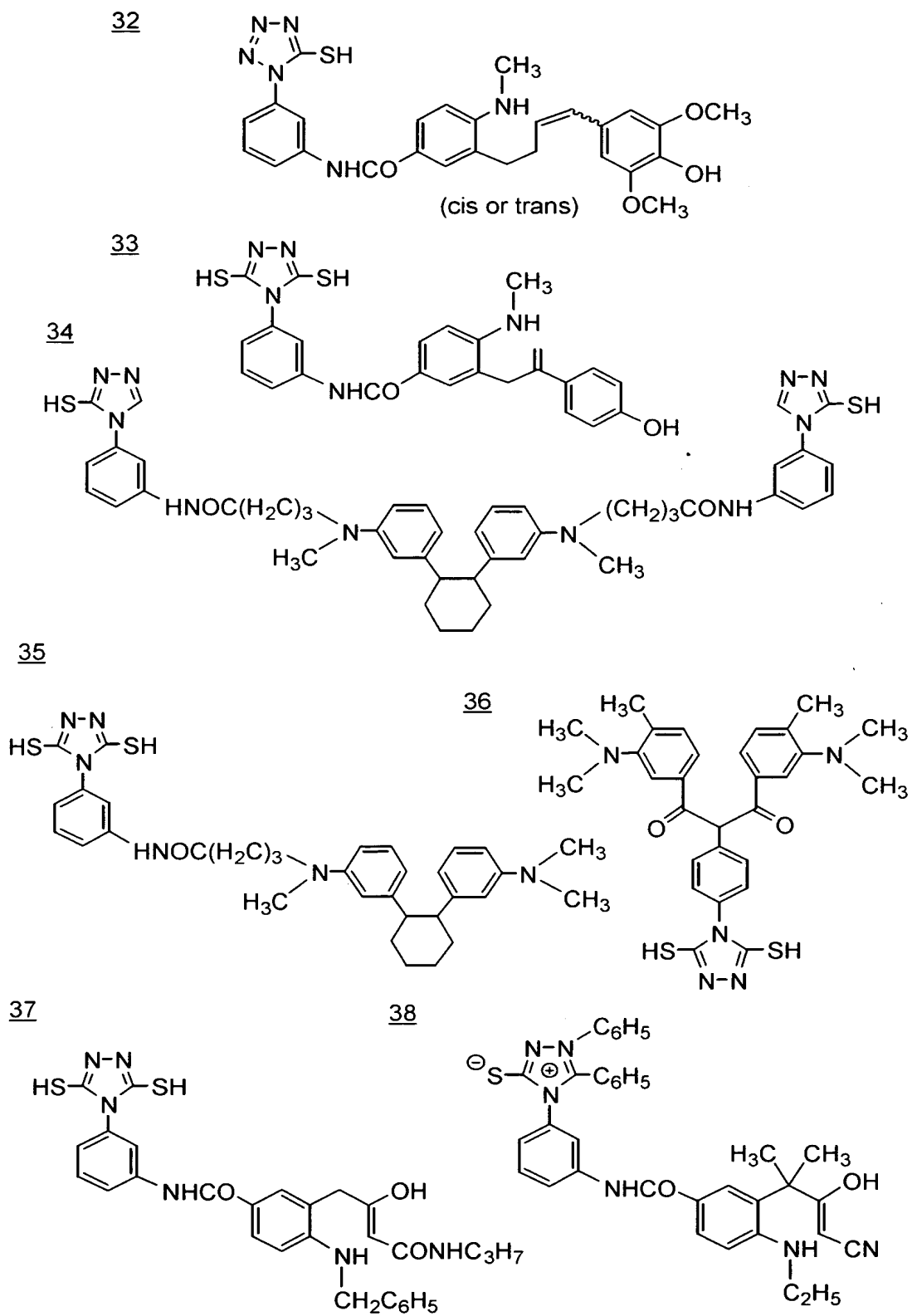


## 【化 13】



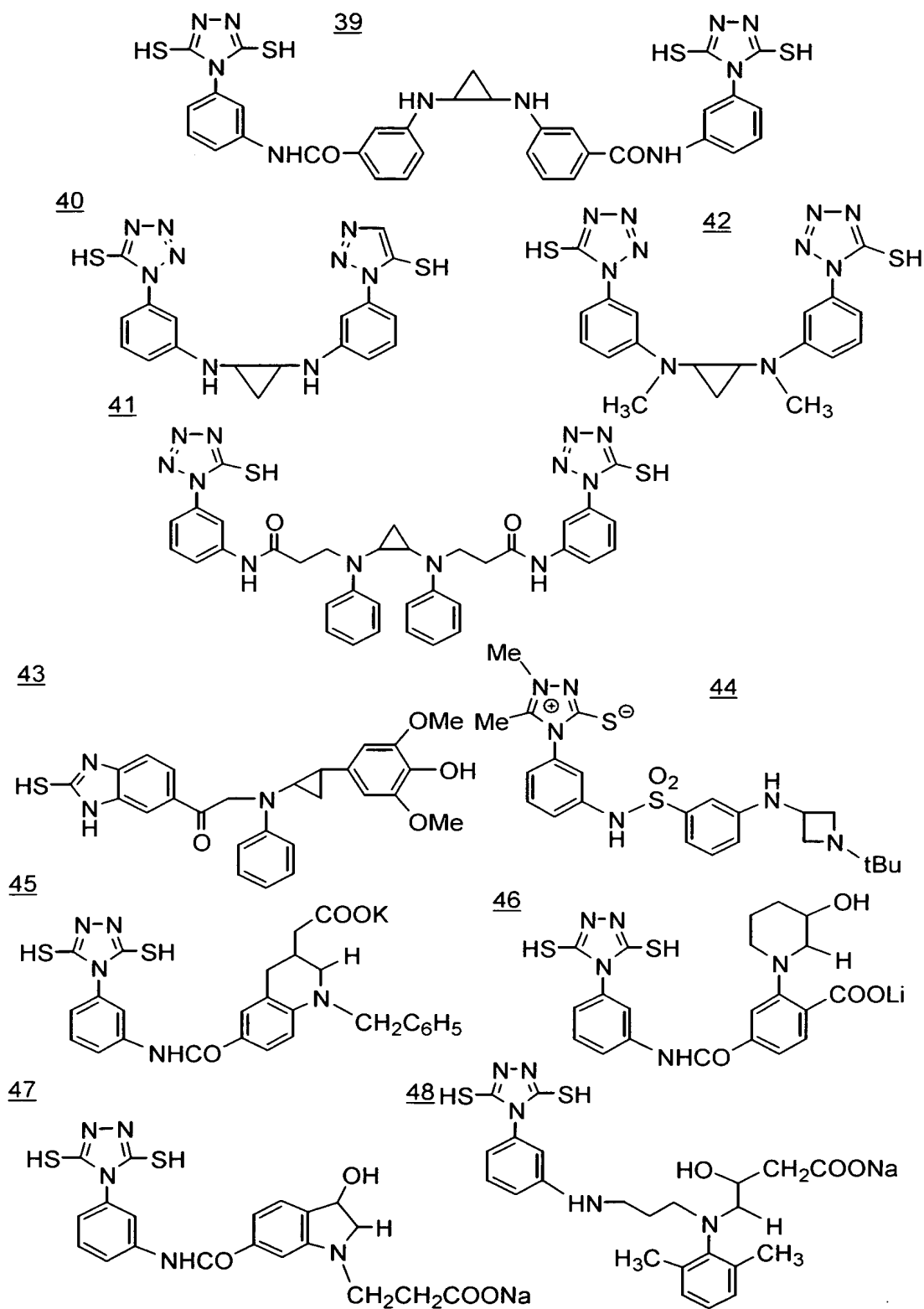
## 【0176】

【化 14】



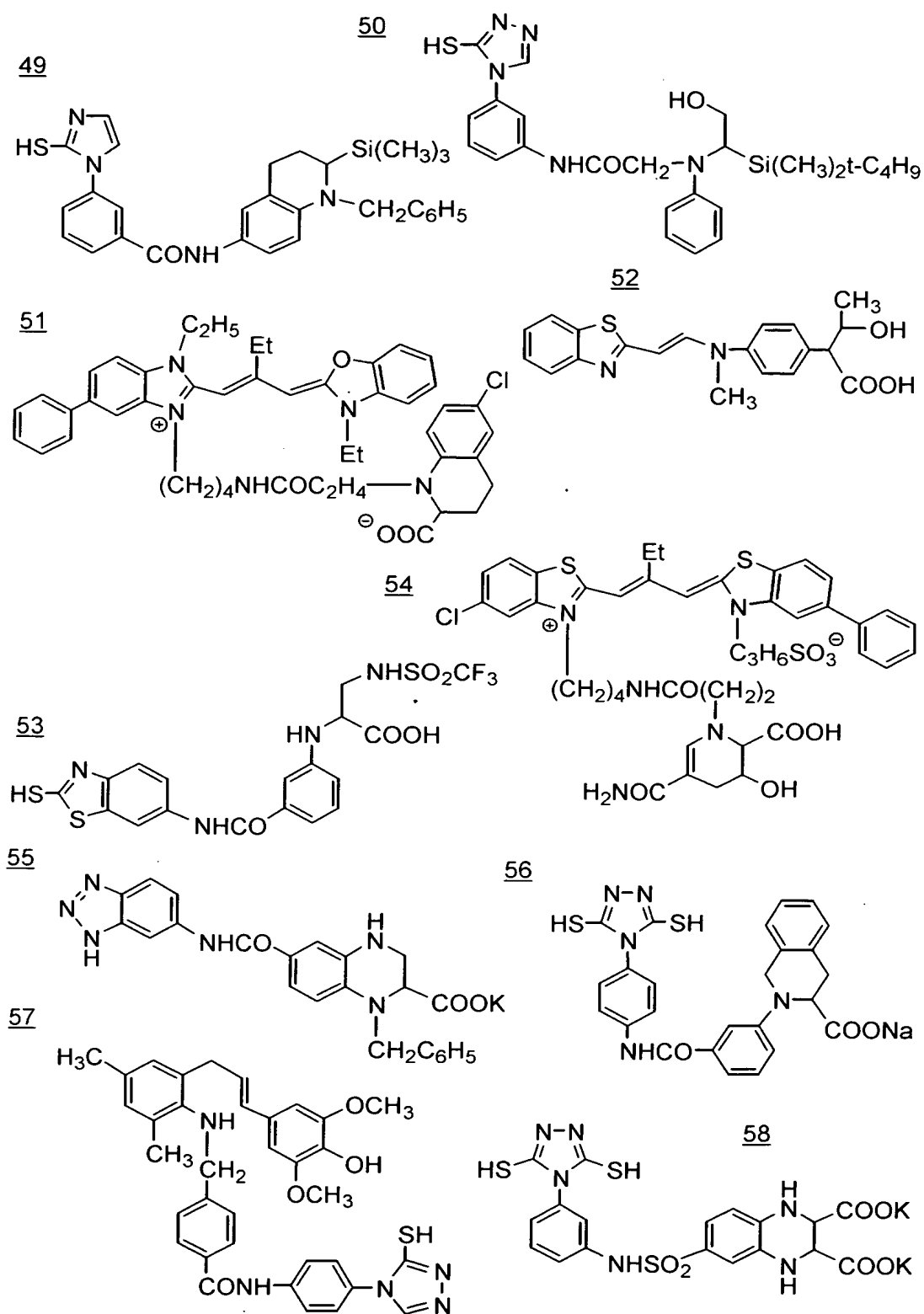
【0177】

## 【化 15】



## 【0178】

## 【化 16】



【 0 1 7 9 】

本発明のタイプ1～4の化合物は、それぞれ特願2002-192373号、特願2002-188537号、特願2002-188536号、特開2003-75950号において、詳細に説明した化合物と同じものである。これら特許出願明細書に記載した具体的化合物例もまた、本発明のタイプ1～4の化合物の具体例として挙げることができる。また本発明のタイプ1～4の化合物の合成例も、これら特許に記載したものと同一である。

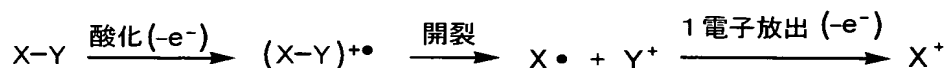
#### 【0180】

次にタイプ5の化合物について説明する。

タイプ5の化合物は $X-Y$ で表され、ここに $X$ は還元性基を、 $Y$ は脱離基を表し、 $X$ で表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く $X-Y$ 結合の開裂反応を伴って $Y$ を脱離して $X$ ラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物である。この様なタイプ5の化合物が酸化された時の反応は、以下の式で表すことができる。

#### 【0181】

##### 【化17】



#### 【0182】

タイプ5の化合物は、好ましくはその酸化電位が0～1.4Vであり、より好ましくは0.3V～1.0Vである。また上記反応式において生成するラジカル $X\bullet$ の酸化電位は-0.7V～-2.0Vであることが好ましく、-0.9V～-1.6Vがより好ましい。

#### 【0183】

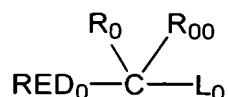
タイプ5の化合物は、好ましくは一般式(G)で表される。

#### 【0184】

一般式 (G)

## 【化 18】

一般式 (G)



## 【0185】

一般式(G)においてRED<sub>0</sub>は還元性基を表し、L<sub>0</sub>は脱離基を表し、R<sub>0</sub>およびR<sub>00</sub>は水素原子または置換基を表す。RED<sub>0</sub>とR<sub>0</sub>、およびR<sub>0</sub>とR<sub>00</sub>とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。RED<sub>0</sub>は一般式(C)のRED<sub>2</sub>と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。R<sub>0</sub>およびR<sub>00</sub>は一般式(C)のR<sub>21</sub>およびR<sub>22</sub>と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。但しR<sub>0</sub>およびR<sub>00</sub>が、水素原子を除いて、L<sub>0</sub>と同義の基を表すことはない。RED<sub>0</sub>とR<sub>0</sub>とは互いに結合して環構造を形成していてもよく、ここに環構造の例としては、一般式(C)のRED<sub>2</sub>とR<sub>21</sub>が連結して環構造を形成する場合と同じ例が挙げられ、その好ましい範囲も同じである。R<sub>0</sub>とR<sub>00</sub>とが互いに結合して形成される環構造の例としては、シクロペンタン環やテトラヒドロフラン環などが挙げられる。一般式(G)においてL<sub>0</sub>は、一般式(C)のL<sub>2</sub>と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。

## 【0186】

一般式(G)で表される化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基、もしくは分光増感色素の部分構造を有していることが好ましいが、L<sub>0</sub>がシリル基以外の基を表す時、分子内に吸着性基を同時に2つ以上有することはない。但しここで吸着性基としてのスルフィド基は、L<sub>0</sub>に依らず、これを2つ以上有していてもよい。

## 【0187】

一般式(G)で表される化合物が有するハロゲン化銀への吸着性基としては、本発明のタイプ1～4の化合物が有していてもよい吸着性基と同じものがその例として挙げられるが、さらに加えて、セレノオキシ基(—C=Se—)、テルルオキシ基(—C=Te—)、セレノ基(—Se—)、テルロ基(—Te—)、また

は活性メチン基が挙げられる。ここでセレノオキシ基 ( $-C=Se-$ ) およびテルルオキシ基 ( $-C=Te-$ ) とは、チオン基 ( $-C=S-$ ) を有する化合物の  $Se$  もしくは  $Te$  誘導体であり、チオン基について説明した様に、セレノアミド基 ( $-C=Se-NH-$ ) またはテルルアミド基 ( $-C=Te-NH-$ ) を含む基であってもよい。セレノ基 ( $-Se-$ ) およびテルロ基 ( $-Te-$ ) とは、これもまたスルフィド基 ( $-S-$ ) を有する化合物の  $Se$  もしくは  $Te$  誘導体であり、スルフィド基を有する化合物の  $Se$  もしくは  $Te$  置換体がそのままその例として挙げられる。活性メチン基とは、2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコシキカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

#### 【0188】

一般式(G)で表される化合物が有する吸着性基として好ましくは、メルカプト基(またはその塩)、チオン基( $-C=S-$ )、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基であり、さらに好ましくは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基、またはイミノ銀 ( $>NAg$ ) を形成しうる  $-NH-$  基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基であり、これらはタイプ1～4の化合物が有していてもよい吸着性基の好ましい範囲について説明したものと同一である。吸着性基は、一般式(G)のどこに置換されていてもよいが、好ましくは  $RED0$  または  $R0$  に、より好ましくは、 $RED0$  に置換されていることが好ましい。

#### 【0189】

一般式(G)で表される化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造とは、本発明のタイプ1～4の化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造と同じである。

#### 【0190】

以下に一般式(G)で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定される

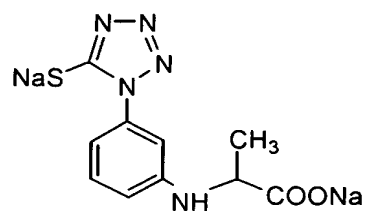
ものではない。

【 0 1 9 1 】

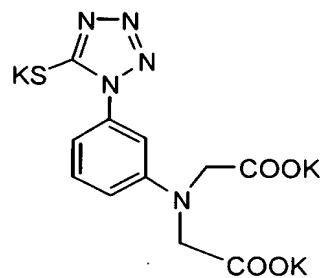


## 【化 19】

G-1

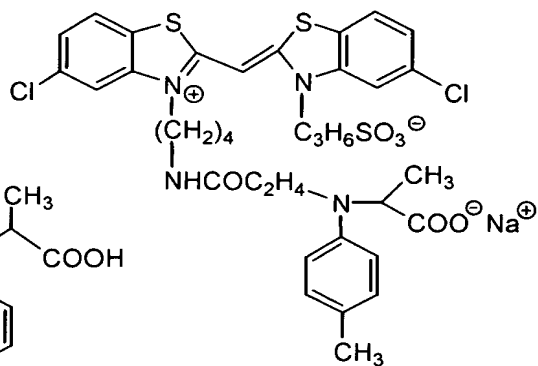
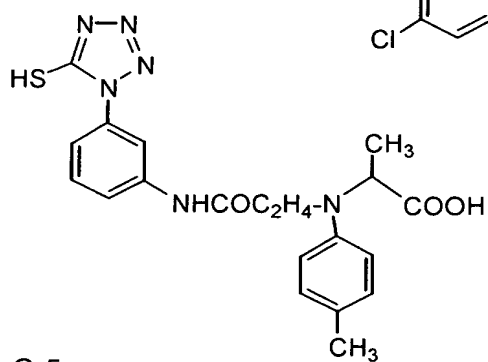


G-2

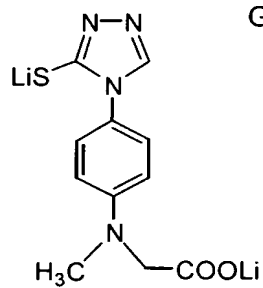


G-4

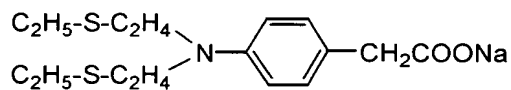
G-3



G-5

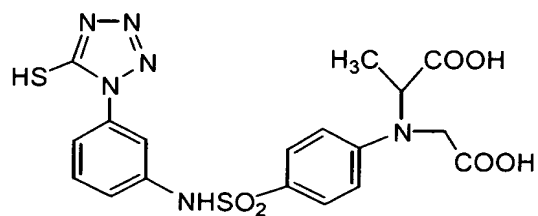
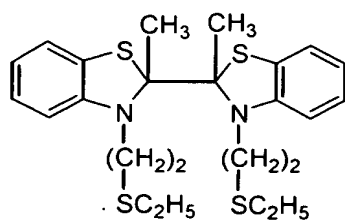


G-6



G-8

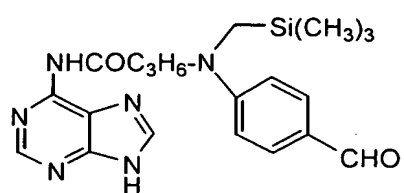
G-7



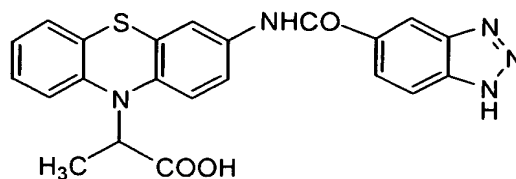
## 【0192】

## 【化 20】

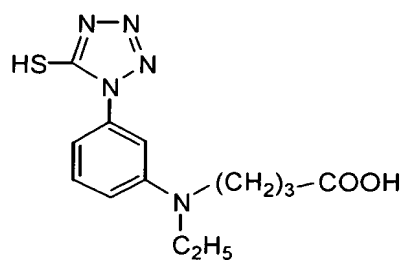
G-9



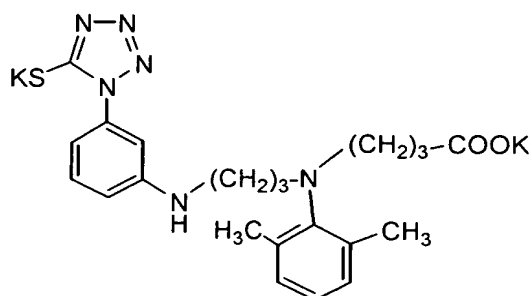
G-10



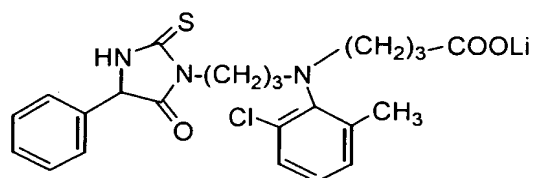
G-11



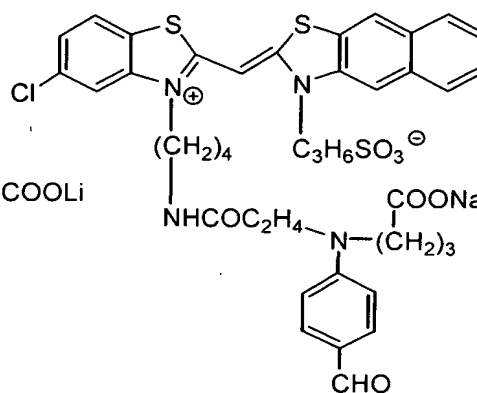
G-12



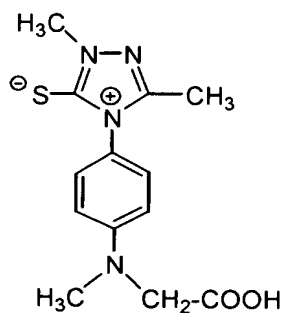
G-13



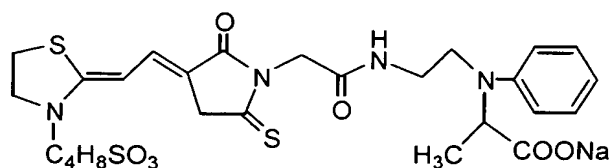
G-14



G-15



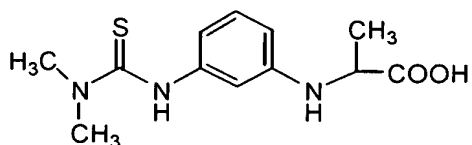
G-16



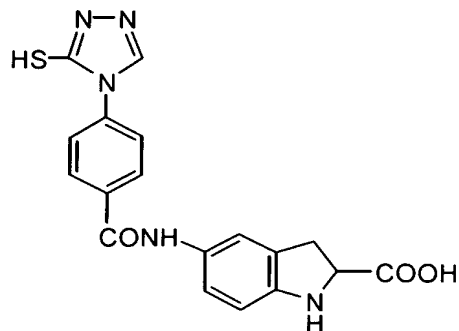
## 【0193】

## 【化 2 1】

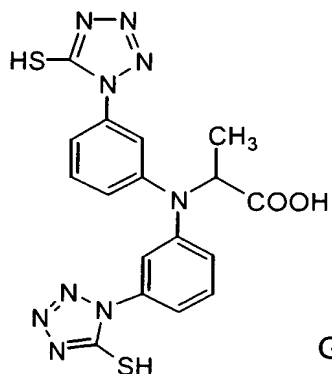
G-17



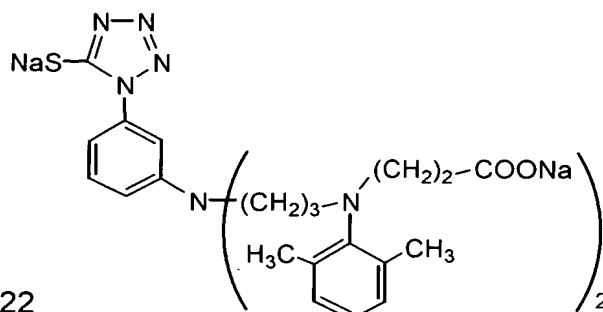
G-18



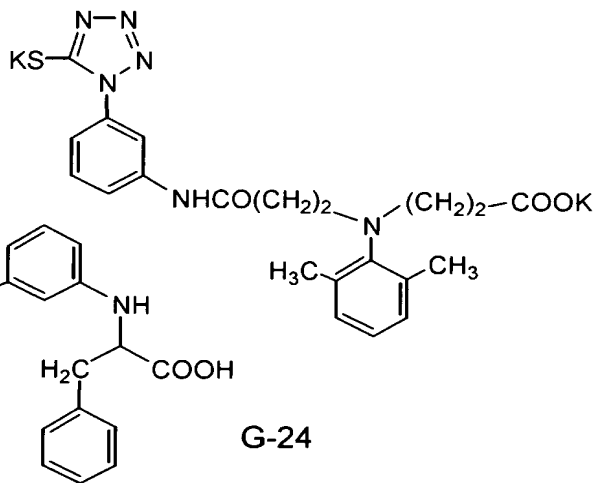
G-19



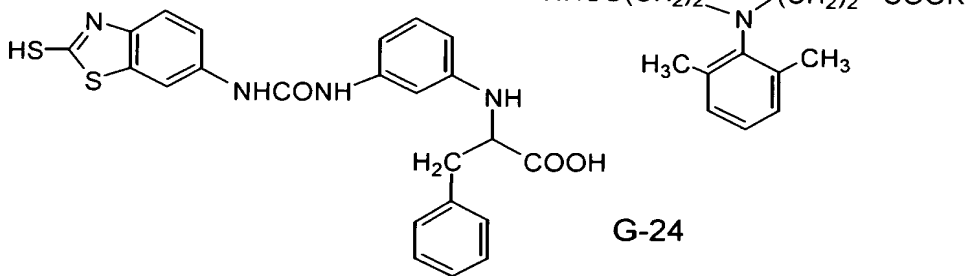
G-20



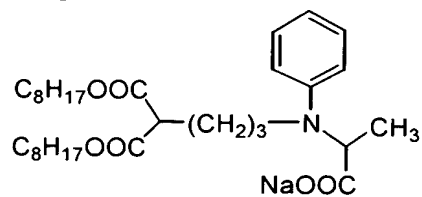
G-22



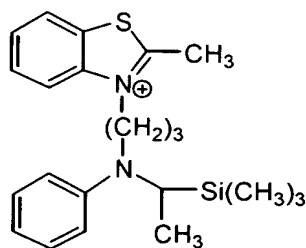
G-21



G-23



G-24



## 【0 1 9 4】

一般式(G)で表される化合物の具体例としては、さらに特開平9-21176  
9号(28~32頁の表Eおよび表Fに記載の化合物PMT-1~S-37)、特

開平 9-211774 号、特開平 11-95355 号(化合物 INV 1~36)、特表 2001-500996 号(化合物 1~74、80~87、92~122)、米国特許 5,747,235 号、米国特許 5,747,236 号、欧州特許 786692A1 号(化合物 INV 1~35)、欧州特許 893732A1 号、米国特許 6,054,260 号、米国特許 5,994,051 号などの特許に記載の「1 光子 2 電子増感剤」または「脱プロトン化電子供与増感剤」と称される化合物の例が、そのまま挙げられる。

#### 【0195】

本発明のタイプ 1~5 の化合物は、乳剤調製時、感材製造工程中のいかなる場合にも使用しても良い。例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することも出来る。添加位置として好ましくは、粒子形成終了時から脱塩工程の前、化学増感時(化学増感開始直前から終了直後)、塗布前であり、より好ましくは化学増感時、塗布前である。

#### 【0196】

本発明のタイプ 1~5 の化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、pH を高くまたは低くした方が溶解度が上がる化合物については、pH を高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良い。

#### 【0197】

本発明のタイプ 1~5 の化合物は、乳剤層中に使用するのが好ましいが、乳剤層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。本発明の化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀 1 モル当り、 $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-2}$  モル、更に好ましくは  $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-3}$  モルの割合でハロゲン化銀乳剤層に含有する。

#### 【0198】

また、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料では、緑感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布の重心感度波長  $\lambda_G$  が  $520 \text{ nm} < \lambda_G \leq 580 \text{ nm}$  であり、かつ、赤感性ハロゲン化銀乳剤層が  $500 \text{ nm}$  から  $600 \text{ nm}$  の範囲で他のハロ

ゲン化銀乳剤層より受ける重層効果の大きさの分光感度分布の重心波長 ( $\lambda-R$ ) が  $500\text{ nm} < \lambda-R < 560\text{ nm}$  であり、かつ、 $\lambda_G - \lambda-R$  が  $5\text{ nm}$  以上、好ましくは  $10\text{ nm}$  以上であることが好ましい。

【0199】

【数1】

$$\lambda_G = \frac{\int_{500}^{600} \lambda S_G(\lambda) d\lambda}{\int_{500}^{600} S_G(\lambda) d\lambda}$$

【0200】

式中、 $S_G(\lambda)$  は緑感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布曲線であり、特定の波長  $\lambda$  における  $S_G$  は特定の波長の露光を与えた時にマゼンタ濃度がカブリ + 0.5 となる露光量の逆数で表される。

【0201】

特定波長域で前記の様な赤感性層への重層効果を与えるには、所定に分光増感されたハロゲン化銀粒子を含む重層効果ドナー層を別に設けることが好ましい。本発明の分光感度を実現させるためには、重層効果ドナー層の重心感度波長は好ましくは  $510\text{ nm} \sim 540\text{ nm}$  に設定される。

【0202】

ここで、赤感性ハロゲン化銀乳剤層が  $500\text{ nm}$  から  $600\text{ nm}$  の範囲で他のハロゲン化銀乳剤層から受ける重層効果の大きさの波長の分布の重心波長  $\lambda-R$  は、特公平 3-10287 号に記載されている方法で求めることができる。

【0203】

本発明において赤感色層の重心波長  $\lambda_R$  は  $630\text{ nm}$  以下が好ましい。ここで赤感色層の重心波長  $\lambda_R$  は式 (I) で定義される。

【0204】

## 【数 2】

$$\lambda_R = \frac{\int_{550}^{700} \lambda S_R(\lambda) d\lambda}{\int_{550}^{700} S_R(\lambda) d\lambda}$$

## 【0205】

式中、 $S_R(\lambda)$  は赤感色層の分光感度分布曲線であり、特定の波長  $\lambda$  における  $S_R$  は特定の波長の露光を与えた時にシアン濃度がカブリ + 0.5 となる露光量の逆数で表される。

## 【0206】

また重層効果を与える素材としては、現像により得た現像主薬の酸化生成物と反応して現像抑制剤又はその前駆体を放出する化合物を用いる。例えば、DIR（現像抑制剤放出型）カップラー、DIR-ハイドロキノン、DIR-ハイドロキノン又はその前駆体を放出するカップラー等が用いられる。拡散性の大きい現像抑制剤の場合には、このドナー層を重層多層構成中どこに位置させても、現像抑制効果を得ることができるが、意図しない方向への現像抑制効果も生じるためこれを補正するために、ドナー層を発色させる（例えば、望ましくない現像抑制剤の影響を受ける層と同じ色に発色させる）ことが好ましい。本発明の感光材料が所望する分光感度を得るには、重層効果を与えるドナー層は、マゼンタ発色することが好ましい。

## 【0207】

本発明の感光材料で用いることのできる乳剤（以下、「本発明の乳剤」ともいう）は沃臭化銀、臭化銀または塩沃臭化銀平板状粒子乳剤に関するものである。

## 【0208】

本発明のカラー写真感光材料は、好ましくは、各単位感光性層が実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から構成され、各単位感光性層を構成するハロゲン化銀乳剤層の中で最も感度の高い乳剤層のうち少なくとも 1 層に含有されるハロゲン化銀粒子の全投影面積の 50% 以上が平板状

ハロゲン化銀粒子（以下、平板粒子ともいう。）である。本発明において該平板粒子の平均アスペクト比は、好ましくは 8 以上であり、より好ましくは 12 以上であり、最も好ましくは 15 以上である。

#### 【0209】

平板粒子において、アスペクト比とはハロゲン化銀における厚みに対する直径の比を意味する。すなわち、個々のハロゲン化銀粒子の直径を厚みで除した値である。ここで、直径とは、ハロゲン化銀粒子を顕微鏡または電子顕微鏡で観察したとき、粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を指すものとする。また、本明細書において平均アスペクト比とは乳剤中の全平板粒子のアスペクト比の平均値である。

#### 【0210】

アスペクト比の測定法の一例としては、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の円相当直径と厚みを求める方法がある。この場合、厚みはレプリカの影（シャドー）の長さから算出する。

#### 【0211】

本発明における平板粒子の形状は、通常、六角形である。六角形の形状とは平板粒子の主平面の形状が六角形であり、その隣接辺比率（最大辺長／最小辺長）が 2 以下の形状をなすことである。好ましくは、隣接辺比率が 1.6 以下、より好ましくは隣接辺比率が 1.2 以下である。下限は、1.0 であることは言うまでもない。高アスペクト比粒子において特に、平板粒子中に三角平板粒子が増加する。三角平板粒子は、オストワルド熟成が進みすぎた場合に出現する。実質的に六角平板粒子を得るためには、この熟成を行う時間をできるだけ短くすることが好ましい。そのためには平板粒子の比率を核形成により高める工夫をしなければならない。斎藤による特開昭 63-11928 号に記載されているように、銀イオンと臭化物イオンをダブルジェット法により反応液中に添加する際、六角平板粒子の発生確率を高めるためには、銀イオン水溶液と臭化物イオン水溶液の一方もしくは、両方の溶液がゼラチンを含むことが好ましい。

#### 【0212】

本発明の感光材料に含有される六角平板粒子は、核形成・オストワルド熟成・

成長工程により形成される。これらいずれの工程も粒子サイズ分布の広がりを抑える上で重要であるが、先の工程で生じたサイズ分布の広がりをも後の工程で狭めることは不可能であるため、最初の核形成過程においてサイズ分布に広がりが生じないように注意しなければならない。核形成過程において重要な点は、銀イオンと臭化物イオンをダブルジェット法により反応液中に添加し、沈殿を生じさせる核形成時間と、反応溶液の温度との関係である。斎藤による特開昭 6 3 - 9 2 9 4 2 号には、単分散性をよくするために核形成時の反応溶液の温度は 2 0 ~ 4 5 ℃の領域が好ましいと記載されている。また、ゾラ等による特開平 2 - 2 2 2 9 4 0 号には、核形成時の好ましい温度は、6 0 ℃以下であると述べられている。

#### 【0 2 1 3】

アスペクト比が大きく、かつ単分散な平板粒子を得る目的で、粒子形成中にゼラチンを追添加する場合がある。この時、使用するゼラチンとしては、特開平 1 0 - 1 4 8 8 9 7 号及び特開平 1 1 - 1 4 3 0 0 2 号に記載されている化学修飾ゼラチンを用いるのが好ましい。この化学修飾ゼラチンは、ゼラチン中のアミノ基を化学修飾した際に新たにカルボキシル基を少なくとも二個以上導入されたことを特徴とするゼラチンであるが、トリメリット化ゼラチンを用いるのが好ましい、またコハク化ゼラチンを用いるのも好ましい。本ゼラチンは、成長工程前に添加することが好ましいが、さらに好ましくは核形成直後に添加するのがよい。添加量は、粒子形成中の全分散媒の重量に対して好ましくは 6 0 % 以上、より好ましくは 8 0 % 以上、特に好ましくは 9 0 % 以上がよい。

#### 【0 2 1 4】

平板粒子乳剤は沃臭化銀、臭化銀もしくは塩沃臭化銀より成る。塩化銀を含んでもよいが、好ましくは塩化銀含率は 8 モル % 以下、より好ましくは 3 モル % 以下、最も好ましくは 0 モル % である。沃化銀含有率については、平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数が 3 0 % 以下であることが好ましいので、沃化銀含有率は 2 0 モル % 以下が好ましい。沃化銀含有率を低下させることにより平板粒子乳剤の円相当径の分布の変動係数を小さくすることが容易になる。特に平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数は 2 0 % 以下が好ましく、沃化銀含有率は



10モル%以下が好ましい。

#### 【0215】

平板粒子乳剤は沃化銀分布について粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合、沃化銀分布の構造は2重構造、3重構造、4重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。

#### 【0216】

本発明において、平板粒子は転位線を有することが好ましい。平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 3, 5, 213, (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（0.25  $\mu$ mの厚さの粒子に対して200 kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

#### 【0217】

本発明の平板粒子の転位線の数、1粒子当り平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当り平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当りの転位線数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに、数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線数の1粒子当りの平均数については100粒子以上について転位線数を数えて、数平均として求める。数百に及ぶ転位線が認められる場合もある。

#### 【0218】

転位線は、例えば平板粒子の外周近傍に導入することができる。この場合転位は外周にほぼ垂直であり、平板粒子の中心から辺（外周）までの距離の長さの  $x$  % の位置から始まり外周に至るように転位線が発生している。この  $x$  の値は好ましくは 10 以上 100 未満であり、より好ましくは 30 以上 99 未満であり、最も好ましくは 50 以上 98 未満である。この時、この転位線の開始する位置を結んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。この型の転位数は粒子の中心領域には見られない。転位線の方法は結晶学的におおよそ (211) 方向であるがしばしば蛇行しており、また互いに交わっていることもある。

#### 【0219】

また平板粒子の外周上の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、外周上の局所的な位置に転位線を有していてもよい。すなわち六角形平板ハロゲン化銀粒子を例にとると、6つの頂点の近傍のみに転位線が限定されていてもよいし、そのうちの1つの頂点近傍のみに転位線が限定されていてもよい。逆に6つの頂点近傍を除く辺のみに転位線が限定されていてもよい。

#### 【0220】

また平板粒子の平行な2つの主平面の中心を含む領域に渡って転位線が形成されていてもよい。主平面の全域に渡って転位線が形成されている場合には転位線の方法は主平面に垂直な方向から見ると結晶学的におおよそ (211) 方向の場合もあるが (110) 方向またはランダムに形成されている場合もあり、さらに各転位線の長さもランダムであり、主平面上に短い線として観察される場合と、長い線として辺（外周）まで到達して観察される場合がある。転位線は直線のこととあれば蛇行していることも多い。また、多くの場合互いに交わっている。

#### 【0221】

転位線の方法は以上のように外周上または主平面上または局所的な位置に限定されていてもよいし、これらが組み合わされて、形成されていてもよい。すなわち、外周上の主平面上に同時に存在していてもよい。

#### 【0222】

平板粒子に転位線を導入するには粒子内部に特定の高圧化銀相を設けることに

よって達成できる。この場合、高沃化銀相には、不連続に高沃化銀領域を設けてもよい。具体的には粒子内部の高沃化銀相は基盤粒子を調製した後、高沃化銀相を設けその外側を高沃化銀相より沃化銀含有率の低い相でカバーすることによって得られる。基盤の平板粒子の沃化銀含有率は高沃化銀相よりも低く、好ましくは0～20モル%、より好ましくは0～15モル%である。

#### 【0223】

本明細書において、粒子内部の高沃化銀相とは沃化銀を含むハロゲン化銀固溶体をいう。この場合のハロゲン化銀としては沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀が好ましいが、沃化銀または沃臭化銀（当該高沃化銀相に含有されるハロゲン化銀に対する沃化銀含有率が10～40モル%）であることがより好ましい。この粒子内部の高沃化銀相（以下、内部高沃化銀相という）を基盤粒子の辺上、角上、面上のいずれかの場所を選択的に存在せしめるためには基盤粒子の生成条件および内部高沃化銀相の生成条件およびその外側をカバーする相の生成条件をコントロールすることが望ましい。基盤粒子の生成条件としては $pAg$ （銀イオン濃度の逆数の対数）およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量、温度が重要な要因である。基盤粒子の成長時の $pAg$ を8.5以下、より好ましくは8以下で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成時に、該内部高沃化銀相を基盤粒子の頂点近傍もしくは面上に選択的に存在せしめることができる。

#### 【0224】

一方基盤粒子の成長時の $pAg$ を8.5以上より好ましくは9以上で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成において、内部高沃化銀相を基盤粒子の辺上に存在せしめることができる。これら $pAg$ のしきい値は温度およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量によって上下に変化する。ハロゲン化銀溶剤として、例えばチオシアネートを用いた場合にはこの $pAg$ のしきい値は高い値の方向にずれる。成長時の $pAg$ として特に重要なものはその基盤粒子の成長の最終時の $pAg$ である。一方、成長時の $pAg$ が上記の値を満足しない場合においても、基盤粒子の成長後、該 $pAg$ に調整し、熟成することにより、内部高沃化銀相の選択位置をコントロールすることも可能である。この時、ハロゲン化銀溶剤としてアンモニア、アミン化合物、チオ尿素誘導体、チオシアネート塩が有効であ

る。内部高沃化銀相の生成はいわゆるコンバージョン法を用いることができる。

#### 【0225】

この方法には、粒子形成途中に、その時点での粒子あるいは粒子の表面近傍を形成しているハロゲンイオンより、銀イオンをつくる塩の溶解度が小さいハロゲンイオンを添加する方法などがあるが、本発明においては、添加する溶解度の小さいハロゲンイオンがその時点の粒子の表面積に対してある値（ハロゲン組成に関係する）以上の量であることが好ましい。たとえば粒子形成途中においてその時点のハロゲン化銀粒子の表面積に対してある量以上のKI量を添加することが好ましい。具体的には $8.2 \times 10^{-5}$ モル/m<sup>2</sup>以上の沃化物塩を添加することが好ましい。

#### 【0226】

より好ましい内部高沃化銀相の生成法は沃化物塩を含むハロゲン化物塩水溶液の添加と同時に銀塩水溶液を添加する方法である。

例えばKI水溶液の添加と同時にAgNO<sub>3</sub>水溶液をダブルジェットで添加する。この時KI水溶液とAgNO<sub>3</sub>水溶液の添加開始時間と添加終了時間はお互いにずれて前後していてもよい。KI水溶液に対するAgNO<sub>3</sub>水溶液の添加モル比は0.1以上が好ましく、0.5以上がより好ましい。さらに好ましくは1以上である。系中のハロゲンイオンおよび添加沃素イオンに対してAgNO<sub>3</sub>水溶液の総添加モル量が銀過剰領域となってもよい。これらの沃素イオンを含むハロゲン化物水溶液の添加と銀塩水溶液とのダブルジェットによる添加時のpAgは、ダブルジェットでの添加時間に伴って減少することが好ましい。添加開始前のpAgは、6.5以上13以下が好ましい。より好ましくは7.0以上11以下が好ましい。添加終了時のpAgは6.5以上10.0以下が最も好ましい。

#### 【0227】

以上の方法を実施する際には、混合系のハロゲン化銀の溶解度が極力低い方が好ましい。したがって高沃化銀相を形成する時の混合系の温度は30℃以上80℃以下が好ましいが、より好ましくは30℃以上70℃以下である。

#### 【0228】

さらに好ましくは内部高沃化銀相の形成は微粒子沃化銀または微粒子沃臭化銀または微粒子塩沃化銀または微粒子塩沃臭化銀を添加して行うことができる。特に微粒子沃化銀を添加して行うことが好ましい。これら微粒子は通常  $0.01\ \mu\text{m}$  以上  $0.1\ \mu\text{m}$  以下の粒子サイズであるが、 $0.01\ \mu\text{m}$  以下または  $0.1\ \mu\text{m}$  以上の粒子サイズの微粒子も、用いることができる。これら微粒子ハロゲン化銀粒子の調製方法に関しては特開平 1-183417 号、同 2-44335 号、同 1-183644 号、同 1-183645 号、同 2-43534 号および同 2-43535 号に関する記載を参考にすることができる。これら微粒子ハロゲン化銀を添加して熟成することにより内部高沃化銀相を設けることが可能である。熟成して微粒子を溶解する時には、前述したハロゲン化銀溶剤を用いることも可能である。これら添加した微粒子は直ちに全て溶解して消失する必要はなく、最終粒子が完成した時に溶解消失していればよい。

#### 【0229】

内部高沃化銀相の位置は粒子の投影される六角形等の中心から測り、粒子全体の銀量に対して 5 モル%以上 100 モル%未満の範囲に存在することが好ましく、さらに好ましくは 20 モル%以上 95 モル%未満、特に 50 モル%以上 90 モル%未満の範囲内であることが好ましい。これら内部高沃化銀相を形成するハロゲン化銀の量は銀量にして粒子全体の銀量の 50 モル%以下であり、より好ましくは 20 モル%以下である。これら高沃化銀相に関してはハロゲン化銀乳剤製造の処方値であって、最終粒子のハロゲン組成を種々の分析法にて測定した値ではない。内部高沃化銀相は最終粒子においては、シェル付け過程における再結晶等により消失してしまうことがよくあり、上記の銀量は全てその処方値に関するものである。

#### 【0230】

したがって最終粒子においては転位線の観測は上述した方法によって容易に行えるが、転位線の導入のために導入した内部沃化銀相は、境界の沃化銀組成が連続的に変化するため明確な相としては確認することができない場合が多い。粒子各部のハロゲン組成については X 線回析、EPMA (XMA という名称もある) 法 (電子線でハロゲン化銀粒子を走査してハロゲン化銀組成を検出する方法)、

E S C A ( X P S という名称もある ) 法 ( X 線を照射し粒子表面から出て来る光電子を分光する方法 ) などと組み合わせることにより確認することができる。

#### 【 0 2 3 1 】

内部高沃化銀相をカバーする外側の相は高沃化銀相の沃化銀含有率よりも低く、好ましくは沃化銀含有率は、当該カバーする外側の相に含有されるハロゲン化銀量に対して 0 ～ 3 0 モル % 、より好ましくは 0 ～ 2 0 モル % 、最も好ましくは 0 ～ 1 0 モル % である。

#### 【 0 2 3 2 】

内部高沃化銀相をカバーする外側の相の形成時の温度、p A g は任意であるが、好ましい温度は 3 0 ℃ 以上、8 0 ℃ 以下である。最も好ましくは 3 5 ℃ 以上 7 0 ℃ 以下である。好ましい p A g は 6 . 5 以上 1 1 . 5 以下である。前述したハロゲン化銀溶剤を用いると好ましい場合もあり、最も好ましいハロゲン化銀溶剤はチオシアネート塩である。

#### 【 0 2 3 3 】

さらに、平板粒子に転位線を導入する別の方法には、特開平 6 - 1 1 7 8 2 号に記載されているように沃化物イオン放出剤を用いる方法もあり、好ましく用いられる。

#### 【 0 2 3 4 】

この転位線を導入する方法と、前述した転位線を導入する方法を適宜、組み合わせて用いて転位線を導入することも可能である。

#### 【 0 2 3 5 】

本発明の感光材料に含有されるハロゲン化銀粒子の粒子間ヨード分布の変動係数は 2 0 % 以下であることが好ましい。より好ましくは 1 5 % 以下であり、特に好ましくは 1 0 % 以下である。個々のハロゲン化銀のヨード含有率分布の変動係数が 2 0 % より大きい場合は、硬調ではなく、圧力を加えたときの感度の減少も大きくなってしまい好ましくない。

#### 【 0 2 3 6 】

本発明の感光材料に含有される粒子間ヨード分布の狭いハロゲン化銀粒子の製造方法それ自体としては、公知のいずれの方法、例えば特開平 1 - 1 8 3 4 1 7

号等に示されているような微粒子を添加する方法、特開平 2 - 6 8 5 3 8 号に示されているような沃化物イオン放出剤を用いる方法等を単独、もしくは組み合わせて用いることができる。

#### 【0 2 3 7】

本発明のハロゲン化銀粒子は、粒子間ヨード分布の変動係数が 2 0 % 以下であることが好ましいが、粒子間ヨード分布を単分散化する最も好ましい方法として、特開平 3 - 2 1 3 8 4 5 号に記載されている方法を用いることができる。すなわち、9 5 モル % 以上の沃化銀を含有する微細なハロゲン化銀粒子が、反応容器の外に設けられた混合器において、水溶性銀塩の水溶液及び水溶性ハライド（9 5 モル % 以上のヨードイオンを含有する）の水溶液を混合して形成され、かつ形成後ただちに該反応容器中に供給されることで、単分散な粒子間ヨード分布を達成することが可能である。ここで、反応容器とは平板状ハロゲン化銀粒子の核形成及び／又は結晶成長を起こさせる容器をいう。

#### 【0 2 3 8】

混合器で調製されたハロゲン化銀粒子を添加する方法及びそれに用いる調製手段は特開平 3 - 2 1 3 8 4 5 号に記載されているように、以下の三つの技術を用いることができる。

- (1) 混合器で微粒子を形成した後、ただちにそれを反応容器に添加する
- (2) 混合器で強力かつ効率のよい攪拌を行う
- (3) 保護コロイド水溶液の混合器への注入

#### 【0 2 3 9】

上記(3)で用いる保護コロイドは、単独で混合器に注入してもよいし、ハロゲン塩水溶液又は硝酸銀水溶液に保護コロイドを含有させて混合器に注入してもよい。保護コロイドの濃度は 1 質量 % 以上、好ましくは 2 ～ 5 質量 % である。本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に対して保護コロイド作用を有する高分子化合物としては、ポリアクリルアミドポリマー、アミノポリマー、チオエーテル基を有するポリマー、ポリビニルアルコール、アクリル酸ポリマー、ヒドロキシキノリンを有するポリマー、セルローズ、澱粉、アセタール、ポリビニルピロリドン、三元ポリマーなどがあるが、低分子量ゼラチンを用いるのが好ましい。低分子

量ゼラチンの重量平均分子量は、30000以下がよく、さらに好ましくは10000以下である。

#### 【0240】

微細なハロゲン化銀粒子を調製する際の粒子形成温度は、35℃以下が好ましく、特に好ましくは25℃以下である。微細なハロゲン化銀粒子を添加する反応容器の温度は50℃以上、好ましくは60℃以上、さらに好ましくは70℃以上である。

#### 【0241】

本発明によって用いられる微細なサイズのハロゲン化銀の粒子サイズは粒子をメッシュにのせてそのまま透過型電子顕微鏡によって確認できる。本発明の微粒子のサイズは好ましくは0.3 μm以下、より好ましくは0.1 μm以下、特に好ましくは0.01 μm以下である。この微細なハロゲン化銀は他のハロゲンイオン、銀イオンの添加と同時に添加してもよいし、微細なハロゲン化銀のみを添加してもよい。微細なハロゲン化銀粒子は全ハロゲン化銀に対して0.005～20モル%、好ましくは0.01～10モル%の範囲で混合される。

#### 【0242】

個々の粒子の沃化銀含有率はX線マイクロアナライザーを用いて、一個一個の粒子の組成を分析することで測定できる。粒子間ヨード分布の変動係数とは少なくとも100個、より好ましくは200個、特に好ましくは300個以上の乳剤粒子の沃化銀含有率を測定した際の沃化銀含有率の標準偏差と平均沃化銀含有率を用いて関係式

$$(\text{標準偏差} / \text{平均沃化銀含有率}) \times 100 = \text{変動係数}$$

で定義される値である。個々の粒子の沃化銀含有率測定は例えば欧州特許第147,868号に記載されている。個々の粒子の沃化銀含有率 $Y_i$  (モル%)と各粒子の球相当径 $X_i$  (ミクロン)の間には、相関がある場合と無い場合があるが、相関が無いことが望ましい。本発明の粒子のハロゲン化銀組成に関する構造については、例えば、X線回折、EPMA法(電子線でハロゲン化銀粒子を走査して、ハロゲン化銀組成を検出する方法)、ESCA法(X線を照射して粒子表面から出てくる光電子を分光する方法)を組み合わせることにより確認することが



できる。本発明において沃化銀含有率を測定する際、粒子表面とは、表面より 5 nm 程度の深さの領域のことを言い、粒子内部とは上記の表面以外の領域を言う。このような粒子表面のハロゲン組成は、通常 E S C A 法により測定することができる。

#### 【0243】

本発明には前述の平板状粒子のほかに立方体、8 面体、14 面体などの正常晶粒子や不定形の双晶粒子を使用することができる。

#### 【0244】

本発明のハロゲン化銀乳剤はセレン増感または金増感することが好ましい。

#### 【0245】

本発明で用い得るセレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物は、これを添加して高温、好ましくは 40℃ 以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては、特公昭 44-15748 号、特公昭 43-13489 号、特開平 4-25832 号、特開平 4-109240 号などに記載の化合物を用いることが好ましい。

#### 【0246】

具体的な不安定セレン増感剤としては、例えばイソセレノシアネート類（例えばアリルイソセレノシアネートの如き脂肪族イソセレノシアネート類）、セレノ尿素類、セレノケトン類、セレノアミド類、セレノカルボン酸類（例えば、2-セレノプロピオン酸、2-セレノ酪酸）、セレノエステル類、ジアシルセレニド類（例えば、ビス（3-クロロ-2, 6-ジメトキシベンゾイル）セレニド）、セレノホスフェート類、ホスフィンセレニド類、コロイド状金属セレンがあげられる。

#### 【0247】

不安定型セレン化合物の好ましい類型を上述したが、これらは限定的なものではない。写真乳剤の増感剤としての不安定型セレン化合物といえ、セレンが不安定である限り該化合物の構造はさして重要なものではなく、セレン増感剤分子の有機部分はセレンを担持し、それを不安定な形で乳剤中に存在せしめる以外

何らの役割をもたないことが、当業者には一般に理解されている。本発明においては、かかる広範な概念の不安定セレン化合物が有利に用いられる。

#### 【0248】

本発明で用い得る非不安定型セレン化合物としては、例えば特公昭46-4553号、特公昭52-34492号および特公昭52-34491号に記載の化合物を挙げることができる。具体的な非不安定型セレン化合物としては、例えば亜セレン酸、セレノシアン化カリウム、セレナゾール類、セレナゾール類の四級塩、ジアリールセレニド、ジアリールジセレニド、ジアルキルセレニド、ジアルキルジセレニド、2-セレナゾリジンジオン、2-セレノオキサゾリジンチオンおよびこれらの誘導体があげられる。

#### 【0249】

これらのセレン増感剤は水またはメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解して、化学増感時に添加される。好ましくは、化学増感開始前に添加される。使用されるセレン増感剤は1種に限られず、上記セレン増感剤の2種以上を併用して用いることができる。不安定セレン化合物と非不安定セレン化合物との併用は好ましい。

#### 【0250】

本発明に使用し得るセレン増感剤の添加量は、用いるセレン増感剤の活性度、ハロゲン化銀の種類や大きさ、熟成の温度および時間などにより異なるが、好ましくは、ハロゲン化銀1モル当り $2 \times 10^{-6}$ モル以上 $5 \times 10^{-6}$ モル以下である。セレン増感剤を用いた場合の化学増感の温度は、好ましくは40℃以上80℃以下である。pAgおよびpHは任意である。例えばpHについては、4から9までの広い範囲で本発明の効果が得られる。

#### 【0251】

セレン増感は、ハロゲン化銀溶剤の存在下で行うことにより、より効果的に達成される。

#### 【0252】

本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、例えば米国特許第3,271,157号、同第3,531,289号、同第3,574,628号、

特開昭54-1019号、同54-158917号に記載された(a)有機チオエーテル類、特開昭53-82408号、同55-77737号、同55-2982号に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭53-144319号に記載された(c)酸素または硫黄原子と窒素原子とには含まれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号に記載された(d)イミダゾール類、(e)亜硫酸塩、(f)チオシアネートが挙げられる。

#### 【0253】

特に好ましいハロゲン化銀溶剤としては、チオシアネートおよびテトラメチルチオ尿素がある。また、用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、好ましい量はハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4}$ モル以上 $1 \times 10^{-2}$ モル以下である。

#### 【0254】

上記金増感の金増感剤としては、金の酸化数が+1価でも+3価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例としては、塩化金酸塩、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールド、硫化金、金セレナイドが挙げられる。金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7}$ モル以上 $5 \times 10^{-5}$ モル以下が好ましい。

#### 【0255】

本発明の乳剤は、化学増感において硫黄増感を併用することが望ましい。

この硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。

#### 【0256】

上記の硫黄増感には、硫黄増感剤として公知のものを用いることができる。例えばチオ硫酸塩、アリルチオカルバミドチオ尿素、アリルイソチアシアネート、シスチン、p-トルエンチオスルホン酸塩、ローダニンなどが挙げられる。その他、例えば米国特許第1,574,944号、同第2,410,689号、同第2,278,947号、同第2,728,668号、同第3,501,313号

、同第3, 656, 955号、ドイツ特許1, 422, 869号、特公昭56-24937号、特開昭55-45016号公報に記載されている硫黄増感剤も用いることができる。硫黄増感剤の添加量は、乳剤の感度を効果的に増大させるのに十分な量でよい。この量は、pH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で相当の範囲にわたって変化するが、ハロゲン化銀1モル当り  $1 \times 10^{-7}$ モル以上、 $5 \times 10^{-5}$ モル以下が好ましい。

#### 【0257】

本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することもできる。

#### 【0258】

還元増感としては、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれるpAg 1～7の低pAgの雰囲気で成長または、熟成させる方法、高pH熟成と呼ばれるpH 8～11の高pHの雰囲気で成長または熟成させる方法のいずれを選ぶことができる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

#### 【0259】

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

#### 【0260】

還元増感剤として例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り  $10^{-7}$ ～ $10^{-3}$ モルの範囲が適当である。

#### 【0261】

還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応

容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

#### 【0262】

本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用してこれを銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のように水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のように水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその添加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 $\text{KMnO}_4$ ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）、およびチオスルホン酸塩などがある。

#### 【0263】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

#### 【0264】

本発明において、好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩のような無機酸化剤及びキノン類のような有

機酸化剤である。

#### 【0265】

前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法を用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも適用できる。

#### 【0266】

本発明の写真乳剤は、好ましくはメチン色素類その他によって分光増感することにより優れた色彩度を発揮することができる。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキシノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複号メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類は、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれを含むものであってもよい。その様な核として、例えばピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンズチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンズセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核を挙げることができる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

#### 【0267】

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核のような5～6員異節環核を有することができる。

#### 【0268】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、

増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,964号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,703,377号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英国特許第1,344,281号、同1,507,803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

#### 【0269】

更に、本発明は分光増感色素で光吸収率を向上させる技術と併用することが好ましい。例えば、分子間力を利用することで増感色素をハロゲン化銀粒子表面へ単層飽和吸着（すなわち1層吸着）より多く吸着させたり、2つ以上の別々に共役しておらず共有結合で連結された発色団を有する、いわゆる連結色素を吸着させることである。その中でも、以下に示した特許に記載されている技術と併用することが好ましい。

#### 【0270】

特開平10-239789号、特開平11-133531号、特開2000-267216号、特開2000-275772号、特開2001-75222号、特開2001-75247号、特開2001-75221号、特開2001-75226号、特開2001-75223号、特開2001-255615号、特開2002-23294号、特開平10-171058号、特開平10-186559号、特開平10-197980号、特開2000-81678号、特開2001-5132号、特開2001-166413号、特開2002-49113号、特開昭64-91134号、特開平10-110107号、特開平10-171058号、特開平10-226758号、特開平10-307358号、特開平10-307359号、特開平10-310715号、特開2000-231174号、特開2000-231172号、特開2000-231173号、特開2001-356442号、欧州特許第985965A号、欧州特許第985964A号、欧州特許第985966A号、欧州特許第985967A号、欧州特許第1085372A号、欧州特許第1085373A号、欧州特許第1172688A号、欧州特許第1199595A号、欧州特

許第887700A1号。

更に以下に示した特許に記載されている技術と併用することが好ましい。特開平10-239789号、特開2001-75222号、特開平10-171058号。

#### 【0271】

増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3,628,969号、および同第4,225,666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に行なうことも、特開昭58-113928号に記載されているように化学増感に先立って行なうことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4,225,666号に教示されているようにこれらの増感色素を分けて添加すること、即ちこれらの増感色素の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4,183,756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

#### 【0272】

複数の増感色素を添加する場合は、それぞれを別々にポーズをおいて添加する方法や混合して添加する方法、1種の増感色素の一部を先行して添加し、残りを他の増感色素と混合して添加する方法など、選択した増感色素種および所望の分光感度によって最適のものを選択することができる。

#### 【0273】

増感色素は、ハロゲン化銀1モル当り、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ0.2～1.2  $\mu\text{m}$ の場合はハロゲン化銀1モル当たり約 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルがより有効である。

#### 【0274】

本発明のハロゲン化銀粒子は、双晶面間隔が0.017  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは0.007～0.017  $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは0.007～0.015  $\mu\text{m}$ である。



## 【0275】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、化学増感時に予め調製した沃臭化銀乳剤を添加し、溶解させることで経時中のカブリを改善することができる。添加時期は化学増感時ならいつでもよいが、最初に沃臭化銀乳剤を添加して溶解させた後、続いて増感色素及び化学増感剤の順に添加するのが好ましい。使用する沃臭化銀乳剤のヨード含量は、ホスト粒子の表面ヨード含量より低濃度のヨード含量の沃臭化銀乳剤であり、好ましくは純臭化銀乳剤である。この沃臭化銀乳剤のサイズは、完全に溶解させられるならばサイズに制限はないが、好ましくは球相当直径0.1  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは0.05  $\mu\text{m}$ 以下である。沃臭化銀乳剤の添加量は、用いるホスト粒子により変化するが、基本的には銀1モルに対して、0.005～5モル%が好ましく、より好ましくは0.1～1モル%である。

## 【0276】

本発明に用いられる乳剤は、ハロゲン化銀乳剤に有用であることが知られている通常のドーパントを用いることができる。通常のドーパントにはFe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Tlなどがある。本発明では、ヘキサシアノ鉄(II)錯体およびヘキサシアノルテニウム錯体(以下、単に「金属錯体」ともいう)が好ましく用いられる。

## 【0277】

該金属錯体の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7}$ モル以上、かつ $10^{-3}$ モル以下であることが好ましく、ハロゲン化銀1モル当たり、 $1.0 \times 10^{-5}$ モル以上、かつ $5 \times 10^{-4}$ モル以下であることが更に好ましい。

## 【0278】

本発明に用いる金属錯体は、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加し含有させてもよい。また、数回にわたって分割して添加し含有させてもよい。しかしながら、ハロゲン化銀粒子中に含有される金属錯体の全含有量の50%以上が用いるハロゲン化銀粒子の最表面から銀量で1/2以内の層に含有されることが好ましい。ここで述べた金属錯体を含む層の更に支持体を基準として外側に金属錯体を含まない層を設けてもよい。

## 【0279】

これらの金属錯体は水または適当な溶媒で溶解して、ハロゲン化銀粒子の形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加して粒子形成を行う事により含有させるのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を含有させたハロゲン化銀微粒子を添加溶解させ、別のハロゲン化銀粒子上に沈積させることによって、これらの金属錯体を含有させることも好ましく行われる。

これらの金属錯体を添加するときの反応溶液中の水素イオン濃度はpHが1以上10以下が好ましく、さらに好ましくはpHが3以上7以下である。

## 【0280】

多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、DIR化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1, 121, 470あるいはGB 923, 045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

## 【0281】

具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)／高感度青感光性層(BH)／高感度緑感光性層(GH)／低感度緑感光性層(GL)／高感度赤感光性層(RH)／低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH／BL／GL／GH／RH／RLの順、またはBH／BL／GH／GL／RL／RHの順等に設置することができる。

## 【0282】

また特公昭 5 5 - 3 4 9 3 2 公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GH／RH／GL／RL の順に配列することもできる。また特開昭 5 6 - 2 5 7 3 8 号、同 6 2 - 6 3 9 3 6 号に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／GH／RH の順に配列することもできる。

#### 【0 2 8 3】

また特公昭 4 9 - 1 5 4 9 5 号に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる 3 層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる 3 層から構成される場合でも、特開昭 5 9 - 2 0 2 4 6 4 号に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

#### 【0 2 8 4】

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。

また、4 層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

#### 【0 2 8 5】

色再現性を改善するための手段として層間抑制効果を利用することが好ましい。

赤感層に重層効果を与える層に用いられるハロゲン化銀粒子は、例えば、そのサイズ、形状について特に限定されないが、アスペクト比の高いいわゆる平板状粒子や粒子サイズのそろった単分散乳剤、ヨードの層状構造を有する沃臭化銀粒子が好ましく用いられる。また、露光ラチチュードを拡大するために、粒子サイズの異なる 2 種以上の乳剤を混合することが好ましい。

#### 【0 2 8 6】

赤感層に重層効果を与えるドナー層は、支持体上のどの位置に塗設してもよいが、青感層より支持体に近く赤感性層より支持体から遠い位置に塗設することが好ましい。またイエローフィルター層より支持体に近い側にあるのが更に好まし

い。

#### 【0287】

赤感層に重層効果を与えるドナー層は、緑感性層よりも支持体に近く、赤感性層よりも支持体から遠い側にあることがさらに好ましく、緑感性層の支持体に近い側に隣接して位置することが最も好ましい。この場合「隣接する」とは中間層などを間に介さないことを言う。

赤感層に重層効果を与える層は複数の層から成ってもよい。その場合、それらの位置はお互いに隣接していても離れていてもよい。

#### 【0288】

本発明には、特開平11-305396号に記載の固体分散染料を用いることができる。

#### 【0289】

本発明の感光材料に用いる乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740号に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542号に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3～40nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

#### 【0290】

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学増感および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はRD No. 17643、同No. 18716および同No. 307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

#### 【0291】

本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

#### 【0292】

US 4, 082, 553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4, 626, 498、特開昭59-214852号に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4, 626, 498号、特開昭59-214852号に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01～0.75  $\mu\text{m}$ 、特に0.05～0.6  $\mu\text{m}$ が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

#### 【0293】

本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0～100モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5～10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01～0.5  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.02～0.2  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

#### 【0294】

微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物

または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

### 【0295】

本技術に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

### 【0296】

これらの添加剤は、より詳しくはリサーチディスクロージャー Item 17643 (1978年12月)、同 Item 18716 (1979年11月) および同 Item 308119 (1989年12月) に記載されており、その該当個所を後掲の表にまとめて示した。

### 【0297】

添加剤種類	R D17643	R D18716	R D308119
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄	996頁
2 感度上昇剤		同 上	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄～ 649頁右欄	996右～ 998右
4 増 白 剤	24頁		998右
5 カブリ防止剤 および安定剤	24～25頁	649頁右欄	998右～1000右
6 光吸収剤、 フィルター染料 紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄～ 650頁左欄	1003左～1003右
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650左～右欄	1002右
8 色素画像安定剤	25頁		1002右
9 硬 膜 剤	26頁	651頁左欄	1004右～1005左
10 バインダー	26頁	同 上	1003右～1004右
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	1006左～1006右
12 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	同 上	1005左～1006左

- 13 スタチック 27頁 同 上 1006右～1007左  
防止剤
- 14 マット剤 1008左～1009左

**【 0 2 9 8 】**

本発明の乳剤ならびにその乳剤を用いた写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カップラー、D I R カップラー等の機能性カップラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許第 0 5 6 5 0 9 6 A 1 号（1 9 9 3 年 1 0 月 1 3 日公開）及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載個所を列記する。

**【 0 2 9 9 】**

1. 層構成：6 1 頁 2 3 ～ 3 5 行、6 1 頁 4 1 行～6 2 頁 1 4 行
2. 中間層：6 1 頁 3 6 ～ 4 0 行、
3. 重層効果付与層：6 2 頁 1 5 ～ 1 8 行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：6 2 頁 2 1 ～ 2 5 行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：6 2 頁 2 6 ～ 3 0 行、
6. ハロゲン化銀粒子サイズ：6 2 頁 3 1 ～ 3 4 行、
7. 乳剤製造法：6 2 頁 3 5 ～ 4 0 行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：6 2 頁 4 1 ～ 4 2 行、
9. 平板粒子：6 2 頁 4 3 ～ 4 6 行、
10. 粒子の内部構造：6 2 頁 4 7 行～5 3 行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：6 2 頁 5 4 行～6 3 頁 5 行、
12. 乳剤の物理熟成・化学増感：6 3 頁 6 ～ 9 行、
13. 乳剤の混合使用：6 3 頁 1 0 ～ 1 3 行、
14. かぶらせ乳剤：6 3 頁 1 4 ～ 3 1 行、
15. 非感光性乳剤：6 3 頁 3 2 ～ 4 3 行、

**【 0 3 0 0 】**

16. 塗布銀量：6 3 頁 4 9 ～ 5 0 行、
17. ホルムアルデヒドスカベンジャー：6 4 頁 5 4 ～ 5 7 行、
18. メルカプト系カブリ防止剤：6 5 頁 1 ～ 2 行、

19. かぶらせ剤等放出剤：65頁3～7行、
20. 色素：65頁7～10行、
21. カラーカプラー全般：65頁11～13行、
22. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：65頁14～25行、
23. ポリマーカプラー：65頁26～28行、
24. 拡散性色素形成カプラー：65頁29～31行、
25. カラードカプラー：65頁32～38行、
26. 機能性カプラー全般：65頁39～44行、
27. 漂白促進剤放出カプラー：65頁45～48行、
28. 現像促進剤放出カプラー：65頁49～53行、
29. その他のDIRカプラー：65頁54行～66頁4行、
30. カプラー分散方法：66頁5～28行、

【0301】

31. 防腐剤・防かび剤：66頁29～33行、
32. 感材の種類：66頁34～36行、
33. 感光層膜厚と膨潤速度：66頁40行～67頁1行、
34. バック層：67頁3～8行、
35. 現像処理全般：67頁9～11行、
36. 現像液と現像薬：67頁12～30行、
37. 現像液添加剤：67頁31～44行、
38. 反転処理：67頁45～56行、
39. 処理液開口率：67頁57行～68頁12行、
40. 現像時間：68頁13～15行、
41. 漂白定着、漂白、定着：68頁16行～69頁31行、
42. 自動現像機：69頁32～40行、
43. 水洗、リンス、安定化：69頁41行～70頁18行、
44. 処理液補充、再使用：70頁19～23行、
45. 現像薬内蔵感材：70頁24～33行、
46. 現像処理温度：70頁34～38行、



47. レンズ付フィルムへの利用: 70頁39~41行

【0302】

また、欧州特許第602600号公報に記載の、2-ピリジンカルボン酸または2,6-ピリジンジカルボン酸と硝酸第二鉄のごとき第二鉄塩、及び過硫酸塩を含有した漂白液も好ましく使用できる。この漂白液の使用においては、発色現像工程と漂白工程との間に、停止工程と水洗工程を介在させることが好ましく、停止液には酢酸、コハク酸、マレイン酸などの有機酸を使用することが好ましい。さらに、この漂白液には、pH調整や漂白カブリの目的に、酢酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸などの有機酸を0.1~2モル/リットル（以下、リットルを「L」と表記する。また、ミリリットルを「mL」とも表記する。）の範囲で含有させることが好ましい。

【0303】

次に、本発明に好ましく用いられる磁気記録層について説明する。

本発明に好ましく用いられる磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

【0304】

本発明で用いられる磁性体粒子は、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積はSBETで20m<sup>2</sup>/g以上が好ましく、30m<sup>2</sup>/g以上が特に好ましい。

【0305】

強磁性体の飽和磁化（ $\sigma_s$ ）は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$  A/mであり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5$  A/mである。強磁性体粒子に、シリカおよび/またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911号、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

## 【0306】

磁性体粒子に用いられるバインダーとしては、特開平4-219569号に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体（セルロース誘導体、糖誘導体など）およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のTgは $-40^{\circ}\text{C}$ ～ $300^{\circ}\text{C}$ 、重量平均分子量は0.2万～100万であることが好ましい。バインダーとしては、例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ（トリ）アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平6-59357号に記載されている。

## 【0307】

前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092号に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283号に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは好ましくは $0.1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.3\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ である。磁性体粒子とバインダーの重量比は好ましくは0.5:100～60:100からなり、より好ましくは1:100～30:100である。磁性体粒子の塗布量は $0.005\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは $0.01\sim 2\text{g}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $0.02\sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、0.01～0.50が好ましく、0.03～0.20がより好ましく、0.04～0.15

が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファーロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレー、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平5-341436号等に記載の塗布液が好ましい。

### 【0308】

磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤であることが好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）してもよい。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US 5,336,589、同 5,250,404、同 5,229,259、同 5,215,874、EP 466,130に記載されている。

### 【0309】

次に本発明に好ましく用いられるポリエステル支持体について記すが、後述する感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2,6-,1,5-,1,4-,及び2,7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメ

タノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは、2, 6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%～100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン-2, 6-ナフタレートである。重量平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。本発明のポリエステルのTgは好ましくは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

#### 【0310】

次に、ポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は好ましくは40℃以上Tg未満、より好ましくはTg-20℃以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、好ましくは0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO<sub>2</sub>やSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

#### 【0311】

このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでもよい。又ライトパイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

#### 【0312】

次に、本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。

#### 【0313】

次に、下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げるができる。SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（0.01～10 $\mu$ m）をマット剤として含有させてもよい。

#### 【0314】

また、本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げるができる。

#### 【0315】

帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、BaO、MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の中から選ばれた少なくとも1種の体積抵抗率が107 $\Omega \cdot$ cm以下、より好ましくは105 $\Omega \cdot$ cm以下である粒子サイズ0.001～1.0 $\mu$ m結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb, P, B, In, S, Si, Cなど)の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。

#### 【0316】

感材への含有量としては、5～500mg/m<sup>2</sup>が好ましく特に好ましくは10～350mg/m<sup>2</sup>である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は1/300～100/1が好ましく、より好ましくは1/100～100/5である。

#### 【0317】

本発明の感材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で0.25以

下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す(25℃、60%RH)。この評価において相手材として感光層面に置き換えてももほぼ同レベルの値となる。

#### 【0318】

本発明に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

#### 【0319】

本発明の感材にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては0.8~10 $\mu$ mが好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の0.9~1.1倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。また、マット性を高めるために0.8 $\mu$ m以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート(0.2 $\mu$ m)、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1(モル比)、0.3 $\mu$ m))、ポリスチレン粒子(0.25 $\mu$ m)、コロイダルシリカ(0.03 $\mu$ m)が挙げられる。

#### 【0320】

本実施例で用いる支持体は、特開2001-281815号実施例1に記載の方法により作成することができる。

#### 【0321】

次に、本発明で用いられるフィルムパトローネについて記載する。本発明で用いられるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。

#### 【0322】

好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明のパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンプラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平 1 - 3 1 2 5 3 7 号、同 1 - 3 1 2 5 3 8 号に記載されている。特に 25℃、25%RHでの抵抗が $10^{12}\Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンプラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在135サイズのままでよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、30cm<sup>3</sup>以下好ましくは25cm<sup>3</sup>以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は5g～15gが好ましい。

#### 【 0 3 2 3 】

更に本発明で用いられる、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS 4,834,306、同 5,226,613に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

#### 【 0 3 2 4 】

本発明のカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム（以下、APシステムという）用ネガフィルムとしても好適であり、富士写真フイルム（株）（以下、富士フイルムという）製NEXIA A、NEXIA F、NEXIA H（順にISO200/100/400）のようにフィルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げる事ができる。これらのAPシステム用カートリッジフィルムは、富士フイルム製エピオンシリーズ（エピオン300Z等）等のAPシステム用

カメラに装填して用いられる。

また、本発明のカラー写真感光材料は、富士フィルム製フジカラー写ルンですーパースリム、写ルンですACE800のようなレンズ付きフィルムにも好適である。

#### 【0325】

図1に、本発明のカラー写真感光材料を装填したレンズ付きフィルムの一例を示す。レンズ付きフィルム10は、各種撮影機構が内蔵されたユニット本体11と、ユニット本体11の一部分を覆う外装ラベル12から構成される。ユニット本体11の前部には、撮影レンズ13、ファインダ対物レンズ14、ストロボ発光部15及びストロボ充電ボタン16が配置される。ユニット本体11の上部には、シャッターボタン17と、撮影可能な残りコマ数を表示するカウンタ表示窓18が設けられている。また、ユニット本体11の背面側には、巻き上げダイヤル19の一部が露呈されている。

#### 【0326】

図2に示すように、ユニット本体11は、本体基部20、前カバー21、後カバー22、ストロボ装置23及び写真フィルムカートリッジ24を有する。写真フィルムカートリッジ24は、本発明のカラー写真感光材料を用いたAPシステム用のカートリッジであり、カートリッジ本体26と、このカートリッジ本体26から引き出された写真フィルム27から構成される。なお、レンズ付きフィルムに装填される写真フィルムはAPシステム用のものに限定されず、例えば、135タイプに適合したものをを用いることもできる。

#### 【0327】

本体基部20の中央部には、露光ユニット25が組み付けられている。露光ユニット25を挟んで本体基部20の両側方には、カートリッジ本体26を収納するカートリッジ室28と、ロール状の写真フィルム27を収納するフィルムロール室29とが設けられている。

#### 【0328】

カートリッジ室28の上部には、巻き上げダイヤル19が回転自在に配されており、その下部に一体に設けられた軸がカートリッジ本体26のスプールに係合す



る。巻上げダイヤル 1 9 を図中反時計方向に回転操作すると、写真フィルム 2 7 が巻き上げられ、未露光のコマが露光ユニット 2 5 に形成されたシャッタ開口 3 1 の背部にセットされる。

#### 【 0 3 2 9 】

ストロボ装置 2 3 は、ストロボ発光部 1 5 等のストロボ回路を構成する各種部品がストロボ回路基板 3 0 に組み付けられてユニット化したものである。ストロボ装置 2 3 と前カバー 2 1 との間に配置されたスイッチ接片 3 3 は、ストロボ充電ボタン 1 6 の押し下げ操作に伴い変位して、ストロボ回路基板 3 0 上に形成された充電スイッチが導通する。これにより、ストロボ装置が作動して、メインコンデンサが充電される。

#### 【 0 3 3 0 】

露光ユニット 2 5 は、撮影レンズ 1 3 を保持するシャッタカバー 3 4、シャッタ羽根 3 5、シャッタ駆動機構 3 6 等の各種撮影機構を備える。シャッタ羽根 3 5 は、シャッタ開口 3 1 とシャッタカバー 3 4 との間に回転自在となるように配置され、コイルバネ 3 7 の付勢によりシャッタ開口 3 1 を覆う初期位置に保持される。

#### 【 0 3 3 1 】

巻上げダイヤル 1 9 を回転操作してシャッタチャージされた状態で、シャッタボタン 1 7 が押し下げされると、シャッタ駆動機構 3 6 が作動して、シャッタ羽根 3 5 の一端を蹴飛ばす。シャッタ羽根 3 5 がコイルバネ 3 7 の付勢に抗して回転してシャッタ開口 3 1 を露呈し、一定時間経過した後にコイルバネ 3 7 の付勢により初期位置に戻される。シャッタ羽根 3 5 が回転する間に、写真フィルム 2 7 に被写体像が露光される。

#### 【 0 3 3 2 】

本発明のカラー写真感光材料が装填されるレンズ付きフィルムは、上記のものに限定されることはなく、例えば、絞り切替装置やデータ写し込み装置が内蔵されたレンズ付きフィルムなど、様々な種類のレンズ付きフィルムに適用することができる。

#### 【 0 3 3 3 】

これらにより撮影されたフィルムは、ミニラボシステムでは次のような工程を経てプリントされる。

- (1)受付（露光済みカートリッジフィルムをお客様からお預かり）
- (2)デタッチ工程（カートリッジから、フィルムを現像工程用の中間カートリッジに移す）
- (3)フィルム現像
- (4)リアタッチ工程（現像済みのネガフィルムを、もとのカートリッジに戻す）
- (5)プリント（C/H/P 3 タイプのプリントとインデックスプリントをカラーペーパー〔好ましくは富士フイルム製SUPER FA8 〕に連続自動プリント）
- (6)照合・出荷（カートリッジとインデックスプリントをIDナンバーで照合し、プリントとともに出荷）

#### 【 0 3 3 4 】

これらのシステムとしては、富士フイルムミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238 及び富士フイルムデジタルラボシステム フロンティアが好ましい。ミニラボチャンピオンのフィルムプロセサーとしてはFP922AL/FP562B/FP562B, AL/FP362B/FP362B, AL が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCN-16L及びCN-16Qである。プリンタープロセサーとしては、PP3008AR / PP3008A/ PP1828AR/ PP1828A/ PP1258AR/ PP1258A/ PP728AR/ PP728A が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCP-47L及びCP-40FAII である。

#### 【 0 3 3 5 】

フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセサー SP-1000/SP-1500/SP-800 及びレーザープリンター&ペーパープロセサー LP-1000P/LP-1500/LP-800 もしくはレーザープリンター LP-1000Wが用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ富士フイルムのDT200/DT100及びAT200/AT100が好ましい。

#### 【 0 3 3 6 】

APシステムは、富士フイルムのデジタルイメージワークステーションAladdin 1000を中心とするフォトジョイシステムにより楽しむこともできる。例えば、Aladdin 1000に現像済みAPシステムカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガ

フィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフィー3000によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピー（登録商標）ディスクやZip ディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

### 【 0 3 3 7 】

一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトプレイヤーAP-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピー（登録商標）ディスク、Zipディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトファクトリーを用いてパソコン上で様々に加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適である。

### 【 0 3 3 8 】

現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1ポップKG又はカートリッジファイル16が好ましい。

### 【 0 3 3 9 】

市販されている多くのコンパクトカメラは、ストロボ装置を内蔵しており、その多くは、低輝度のシーンにおいて自動的にストロボ発光する自動ストロボ発光モードとなる。しかし、本発明は、補助光を用いずに優れた写真を得ることを目的の一つとしており、補助光が自動的に発光する自動ストロボ発光モードがカメラの電源投入時の初期状態であることは、たとえ上記目的を達成したカラーネガ

フィルムを用いたとしても、撮影者がいちいち補助光強制オフモードに切り替えなければならないため、非常に不便なものとなる。

#### 【 0 3 4 0 】

このため、撮影者の意志によらず、装填されたフィルムの種類に応じて、電源投入直後の動作モードが自動的に切り替えられるカメラを用いることは、上記の課題を解決する観点から、好ましい態様である。

#### 【 0 3 4 1 】

例えば、通常のフィルムが装填されている場合には、電源投入後の初期動作として、低輝度時にストロボ光が自動的に発光し、高輝度時にはストロボ発光が行われない自動ストロボ発光モードに設定されるカメラにおいて、実際の I S O 感度よりも低く感度表示がなされたことを表す特定の表示が施されたフィルムが装填された場合には、電源投入後の初期動作として、ストロボ発光が禁止される補助光強制オフモードに設定される。

#### 【 0 3 4 2 】

もちろん、撮影者の意志により、強制発光もしくは自動発光モードに移行する手段を備えても良い。また、コンパクトカメラに限らず、一般のカメラ製品、もしくは該フィルムが装填されたストロボ装置なしのレンズ付きフィルムであっても良い。

#### 【 0 3 4 3 】

また、プリンタをはじめとする画像処理装置においても、本発明のフィルムを用いた場合に、異なるプリントモードに移行するように構成することは、好ましい態様である。特に、補助光を用いない撮影においては、様々な色温度のシーンの画像がフィルムに記録されているため、補正度合いの低いロワードコレクションのアルゴリズムが採用されている画像処理装置を用いて画像処理を行うと色温度の高低がそのままプリントに反映されてしまい、好ましくない画像となりやすい。

#### 【 0 3 4 4 】

通常の画像処理装置は、プリントの合格率を高めるために補正度合いの低いロワードコレクションとされていることが多い。通常、フルコレクションでない画

像処理装置またはプリンタで、本発明のフィルムからプリントもしくは画像を作成する場合に、ハイコレクション又はフルコレクションモードに自動的に移行することが好ましい。ここで、モードの移行とは、規定のパラメータよりも補正度が高い（フルコレクション側）にパラメータを動的に変化させることを意味する。

#### 【0345】

上記の目的を達成するために、実際のISO感度よりも低く感度表示されたフィルムに、現像後に機械可読となる方法でその旨を表示することは、好ましい態様である。例えば、現像後のネガフィルム内の画像記録部以外のエリアに、一次元又は二次元バーコードで記録することができる。これにより、プリンタをはじめとする画像処理装置が該フィルムを認識することができる。

#### 【0346】

様々な色温度で撮影されうる本発明のネガフィルムからプリントや画像を作成する際には、実質的に強度な自動補正セットアップがかかるモードに移行することが好ましい。例えば、通常、デジタルプリンタでは、ネガ毎のベース濃度や階調の差を吸収するために、ネガ1本分をプレスキャンにより先読みし、グレーの1次元LUTを作成した後、各画像のセットアップを行うアルゴリズムが好ましく用いられる。しかし、本発明のネガフィルムは、様々な色温度のシーンで撮影されうるため、ネガ1本分を先読みして得られた情報から作成したLUTに強い重み付けをしてセットアップを行うと、カラーフェリアが発生する割合が高くなる。このため、先読みにより作成されたLUTの重み付けを減らした特殊モードを予め設けておき、実際のISO感度よりも低く感度表示されたことを表す表示が付されたネガフィルムがスキャンされた場合に、該特殊モードに移行することが好ましい。

#### 【0347】

本発明において、「セットアップ」とは、ネガフィルムから入力された画像に、濃度、階調、色の変換を施し、鑑賞に適した画像にする工程を言い、通常、画像処理装置によって自動的に行われ、また、オペレータによる手補正を伴う場合もある。

## 【 0 3 4 8 】

なお、カラーフェリアを抑えるための強補正モードを実現する手段は、公知のいかなる手法を用いても良い。上述したプレスキャンによって作成された L U T の重み付けを減らす方法はその 1 例である。

## 【 0 3 4 9 】

## 【実施例】

以下に本発明の実施例を示す。但し、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

## 実施例 1

特開 2 0 0 1 - 2 8 1 8 1 5 号の実施例 1 に記載の E m - A から E m - O の製法を参照して表 1 に記載のハロゲン化銀（沃臭化銀）乳剤 E m - A から E m - O を調製した。

## 【 0 3 5 0 】

【表 1】

表 1

乳剤名	平均ヨード (モル%)	球相当径 ( $\mu\text{m}$ )	アスペクト比	円相当径 ( $\mu\text{m}$ )	粒子厚み ( $\mu\text{m}$ )	形状
A	4	1.0	25	2.8	0.11	平板
B	5	0.7	15	1.6	0.11	平板
C	4.7	0.51	7	0.85	0.12	平板
D	1	0.51	11	1.0	0.09	平板
E	5	1.0	25	2.8	0.11	平板
F	5.5	0.75	15	1.6	0.11	平板
G	4.7	0.73	9.9	1.39	0.14	平板
H	2.5	0.51	9	0.42	0.10	平板
I	1.5	0.37	9	0.67	0.074	平板
J	5	0.8	12	1.6	0.13	平板
K	3.7	0.47	3	0.53	0.18	平板
L	5.5	1.6	12	3.2	0.27	平板
M	8.8	0.64	5.2	0.85	0.16	平板
N	3.7	0.37	4.6	0.55	0.12	平板
O	1.8	0.19	—	—	—	立方体

## 【0351】

表 1 において、平板状粒子には、高圧電子顕微鏡を用いると、特開平 3-237450 号に記載されているような転位線が観察される。

## 【0352】

(試料 001 の作製)

トリアセチルセルロース支持体上に下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガフィルム (試料 001) を作製した。

(感光層の組成)

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C : シアンカプラー

UV : 紫外線吸収剤

E x M : マゼンタカプラー

HBS : 高沸点有機溶剤

E x Y : イエローカプラー

H : ゼラチン硬化剤

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている)。

各成分に対応する数字は、g/m<sup>2</sup>単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

### 【0 3 5 3】

#### 第1層 (第1ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0. 1 2 2
0. 0 7 $\mu$ mのヨウ臭化銀乳剤	銀	0. 0 1
ゼラチン		0. 9 1 9
E x C - 1		0. 0 0 2
E x C - 3		0. 0 0 2
C p d - 2		0. 0 0 1
H B S - 1		0. 0 0 5
H B S - 2		0. 0 0 2
F - 8		0. 0 0 1

### 【0 3 5 4】

#### 第2層 (第2ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0. 0 5 5
ゼラチン		0. 4 2 5
E x F - 1		0. 0 0 2
固体分散染料 E x F - 9		0. 1 2 0
H B S - 1		0. 0 7 4
F - 8		0. 0 0 1

### 【0 3 5 5】

#### 第3層 (中間層)

C p d - 1		0. 0 8 0
H B S - 1		0. 0 4 2
ゼラチン		0. 3 0 0

### 【0 3 5 6】



## 第 4 層 (低感度赤感性乳剤層)

Em-D	銀	0. 5 7 7
Em-C	銀	0. 3 4 7
Exc-1		0. 2 3 3
Exc-2		0. 0 2 6
Exc-3		0. 1 2 9
Exc-4		0. 1 5 5
Exc-5		0. 0 2 9
Exc-6		0. 0 1 3
Cpd-2		0. 0 2 5
Cpd-4		0. 0 2 5
Exc-8		0. 0 5 0
HBS-1		0. 1 1 4
HBS-5		0. 0 3 8
ゼラチン		1. 4 7 4

【 0 3 5 7 】

## 第 5 層 (中感度赤感性乳剤層)

Em-B	銀	0. 7 3 1
Em-C	銀	0. 1 8 1
Exc-1		0. 1 5 4
Exc-2		0. 0 3 7
Exc-3		0. 0 1 8
Exc-4		0. 1 0 3
Exc-5		0. 0 3 7
Exc-6		0. 0 5 0
Cpd-2		0. 0 3 6
Cpd-4		0. 0 2 8
Cpd-6		0. 0 6 0
Exc-7		0. 0 1 0

HBS-1	0.129
ゼラチン	1.086

## 【0358】

## 第6層（高感度赤感性乳剤層）

Em-A	銀	1.050
Exc-1		0.072
Exc-3		0.035
Exc-10		0.080
Cpd-2		0.064
Cpd-4		0.077
Cpd-6		0.060
Exc-7		0.040
HBS-1		0.329
HBS-2		0.120
ゼラチン		1.245

## 【0359】

## 第7層（中間層）

Cpd-1	0.094
Cpd-7	0.369
固体分散染料 ExcF-4	0.030
HBS-1	0.049
ポリエチルアクリレートラテックス	0.088
ゼラチン	0.886

## 【0360】

## 第8層（赤感層へ重層効果を与える層）

Em-J	銀	0.400
Em-K	銀	0.100
Cpd-4		0.030
ExcM-2		0.057

E x M - 3	0 . 0 1 6
E x M - 4	0 . 0 5 1
E x Y - 1	0 . 0 0 8
E x Y - 6	0 . 0 4 2
E x C - 9	0 . 0 1 1
H B S - 1	0 . 0 9 0
H B S - 3	0 . 0 0 3
H B S - 5	0 . 0 3 0
ゼラチン	0 . 6 1 0

## 【 0 3 6 1 】

## 第 9 層 (低感度緑感性乳剤層)

E m - H	銀	0 . 2 0 0
E m - G	銀	0 . 1 2 0
E m - I	銀	0 . 2 3 0
E x M - 2		0 . 3 7 8
E x M - 3		0 . 0 4 7
E x Y - 1		0 . 0 0 9
E x C - 9		0 . 0 0 7
H B S - 1		0 . 0 9 8
H B S - 3		0 . 0 7 7
H B S - 5		0 . 5 4 8
C p d - 5		0 . 0 1 0
ゼラチン		1 . 4 7 0

## 【 0 3 6 2 】

## 第 1 0 層 (中感度緑感性乳剤層)

E m - F	0 . 3 3 6
E x M - 2	0 . 0 4 9
E x M - 3	0 . 0 3 5
E x M - 4	0 . 0 1 4

E x Y - 1	0. 0 0 3
E x Y - 5	0. 0 0 6
E x C - 6	0. 0 0 7
E x C - 8	0. 0 1 0
E x C - 9	0. 0 1 2
H B S - 1	0. 0 6 5
H B S - 3	0. 0 0 2
H B S - 5	0. 0 2 0
C p d - 5	0. 0 0 4
ゼラチン	0. 4 4 6

## 【0 3 6 3】

## 第 1 1 層 (高感度緑感性乳剤層)

E m - E	銀	0. 5 9 3
E m - G		0. 2 4 0
E x C - 7		0. 0 1 0
E x M - 1		0. 0 2 2
E x M - 2		0. 0 4 5
E x M - 3		0. 0 1 4
E x M - 4		0. 0 1 0
E x M - 5		0. 0 1 0
C p d - 3		0. 0 0 4
C p d - 4		0. 0 0 7
C p d - 5		0. 0 1 0
H B S - 1		0. 1 4 8
H B S - 5		0. 0 3 7
ポリエチルアクリレートラテックス		0. 0 9 9
ゼラチン		0. 9 3 9

## 【0 3 6 4】

## 第 1 2 層 (イエローフィルター層)

C p d - 1	0 . 0 9 4
固体分散染料 E x F - 2	0 . 1 5 0
固体分散染料 E x F - 5	0 . 0 1 0
油溶性染料 E x F - 7	0 . 0 1 0
H B S - 1	0 . 0 4 9
ゼラチン	0 . 6 3 0

## 【 0 3 6 5 】

## 第 1 3 層 (低感度青感性乳剤層)

E m - O	銀	0 . 0 6 0
E m - M	銀	0 . 4 0 4
E m - N	銀	0 . 0 7 6
E x C - 1		0 . 0 4 8
E x Y - 1		0 . 0 1 2
E x Y - 2		0 . 3 5 0
E x Y - 6		0 . 0 6 0
E x Y - 7		0 . 3 0 0
E x C - 9		0 . 0 1 2
C p d - 2		0 . 1 0 0
C p d - 3		0 . 0 0 4
H B S - 1		0 . 2 2 2
H B S - 5		0 . 0 7 4
ゼラチン		2 . 0 5 8

## 【 0 3 6 6 】

## 第 1 4 層 (高感度青感性乳剤層)

E m - L	銀	0 . 7 7 4
E x Y - 2		0 . 1 0 0
E x Y - 7		0 . 1 0 0
C p d - 2		0 . 0 7 5
C p d - 3		0 . 0 0 1

HBS-1	0.071
ゼラチン	0.678

## 【0367】

## 第15層（第1保護層）

0.07 $\mu$ m のヨウ臭化銀乳剤	銀	0.280
UV-1		0.100
UV-2		0.060
UV-3		0.095
UV-4		0.013
UV-5		0.200
F-11		0.009
S-1		0.086
HBS-1		0.175
HBS-4		0.050
ゼラチン		1.984

## 【0368】

## 第16層（第2保護層）

H-1	0.400
B-1（直径1.7 $\mu$ m）	0.050
B-2（直径1.7 $\mu$ m）	0.150
B-3	0.050
S-1	0.200
ゼラチン	0.750

## 【0369】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-9、B-4ないしB-6、F-1ないしF-17及び、鉛塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

## 【0370】

## 有機固体分散染料の分散物の調製

第12層のE x F-2を次の方法で分散した。

E x F-2のウェットケーキ (17.6質量%の水を含む)	2.800 kg
オクチルフェニルジエトキシメタンスルホン酸ナトリウム (31質量%水溶液)	0.376 kg
F-15 (7%水溶液)	0.011 kg
水	4.020 kg
計	7.210 kg

(NaOHでpH=7.2に調整)

## 【0371】

上記組成のスラリーをディゾルバーで攪拌して粗分散した後、アジテータミルLMK-4を用い、周速10m/s、吐出量0.6kg/min、0.3mm径のジルコニアビーズ充填率80%で分散液の吸光度比が0.29になるまで分散し、固体微粒子分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は0.29 $\mu$ mであった。

## 【0372】

同様にして、E x F-4、及びE x F-9の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0.28 $\mu$ m、0.49 $\mu$ mであった。E x F-5は欧州特許第549,489Aの実施例1に記載の微小析出(Microprecipitation)分散方法により分散した。平均粒径は0.06 $\mu$ mであった。

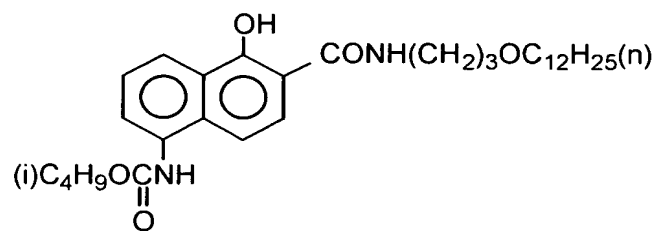
## 【0373】

以下、各層の作製に用いた化合物を示す。

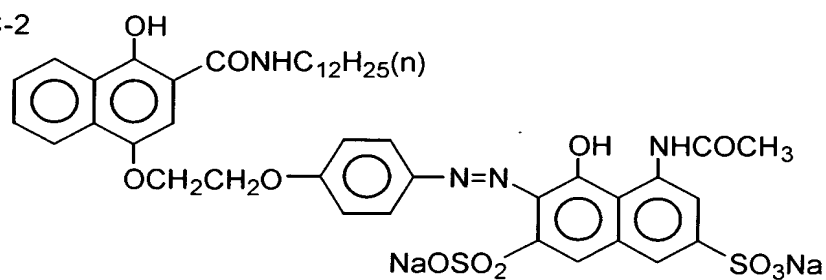
## 【0374】

【化 2 2】

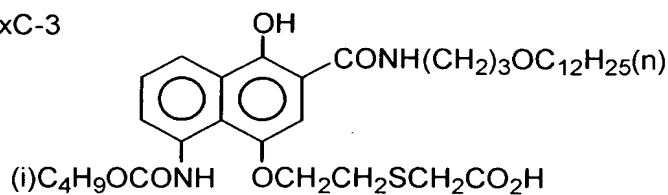
ExC-1



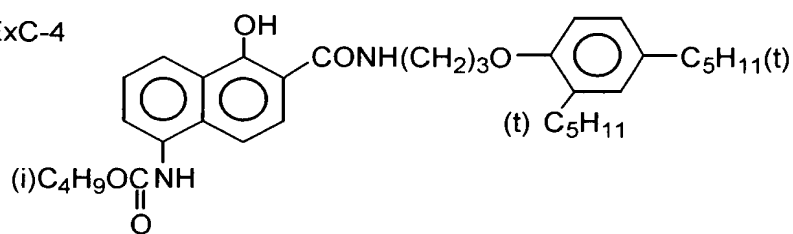
ExC-2



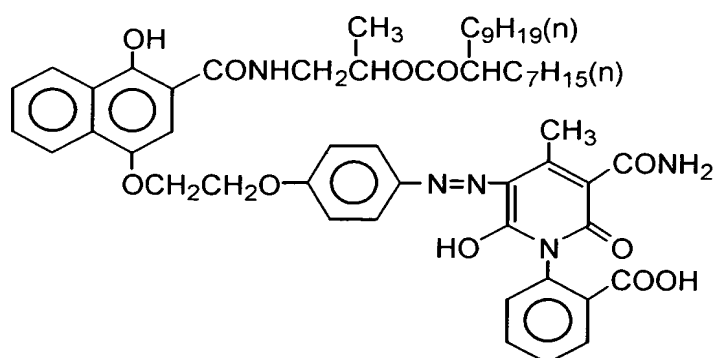
ExC-3



ExC-4



ExC-5

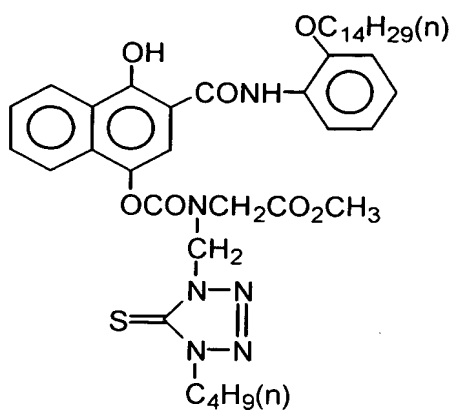


**【 0 3 7 5 】**

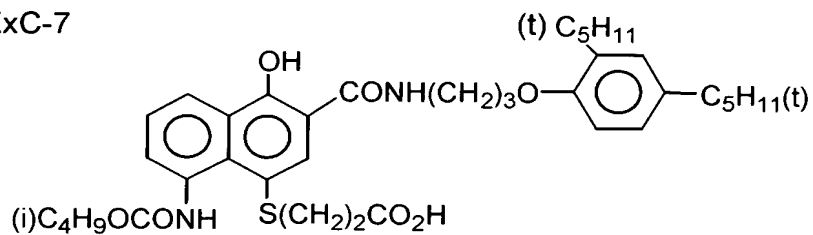


## 【化 23】

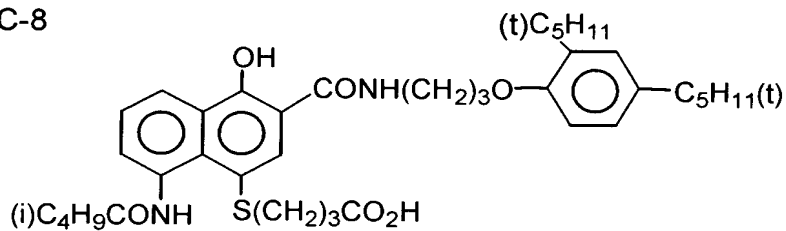
ExC-6



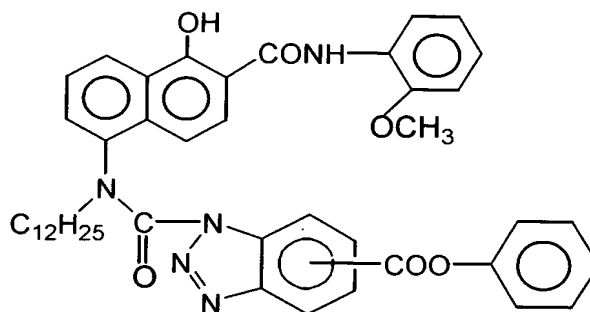
ExC-7



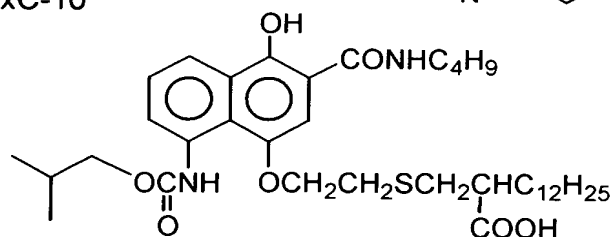
ExC-8



ExC-9



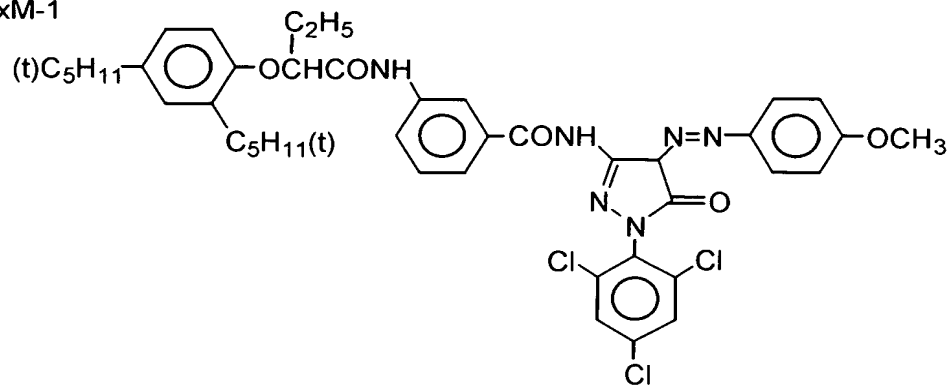
ExC-10



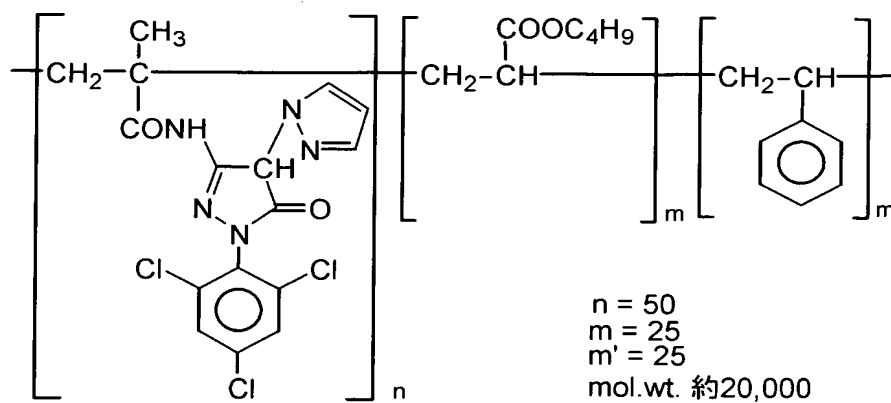
## 【0376】

【化 2 4】

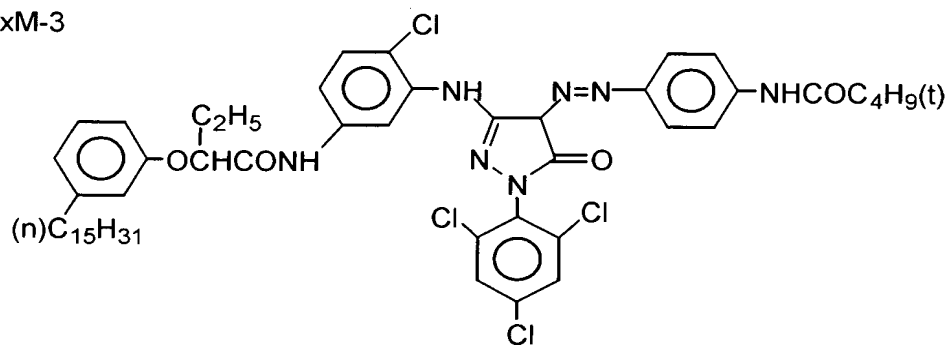
ExM-1



ExM-2



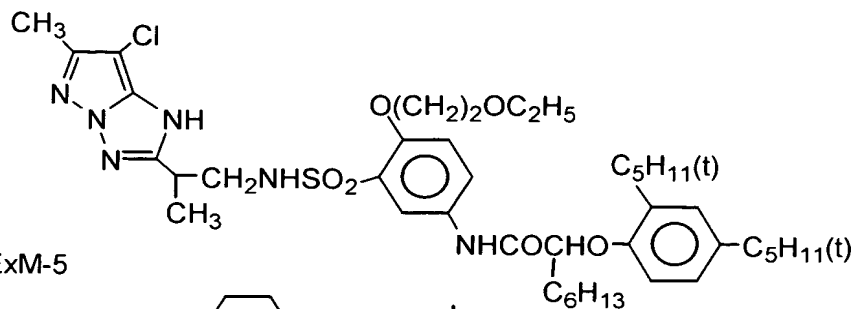
ExM-3



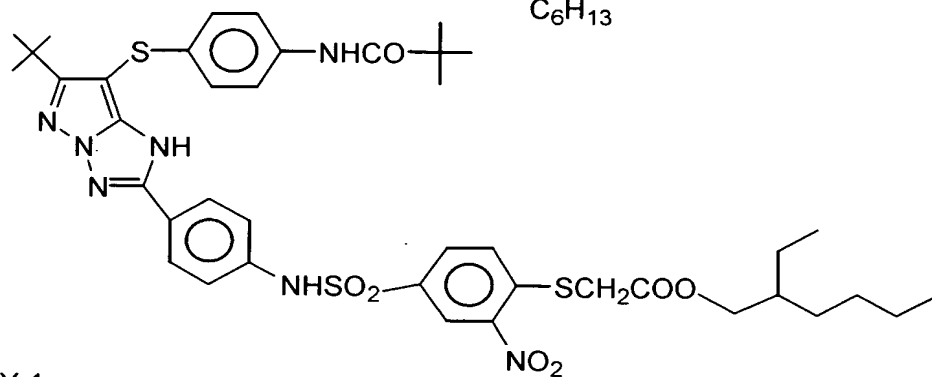
【 0 3 7 7】

## 【化 25】

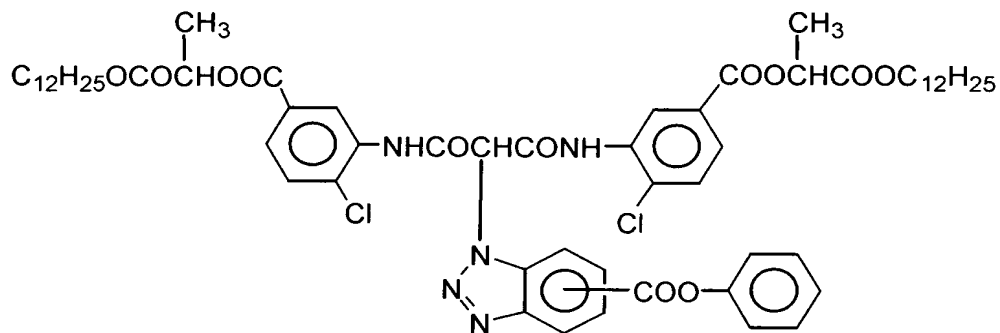
ExM-4



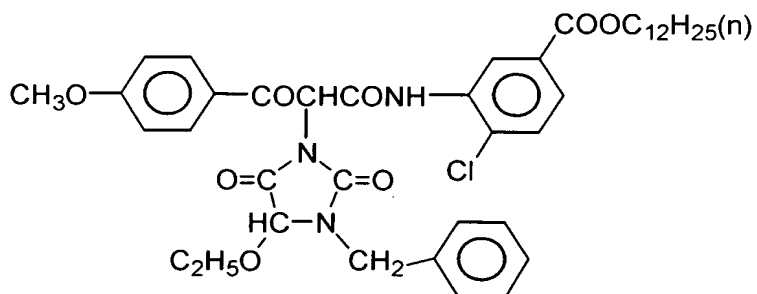
ExM-5



ExY-1



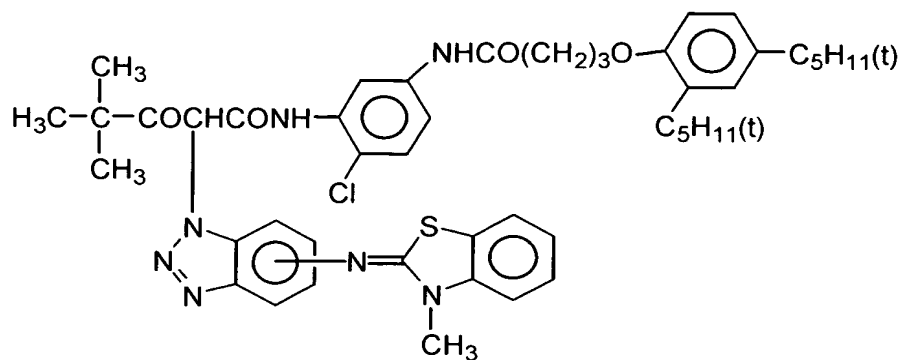
ExY-2



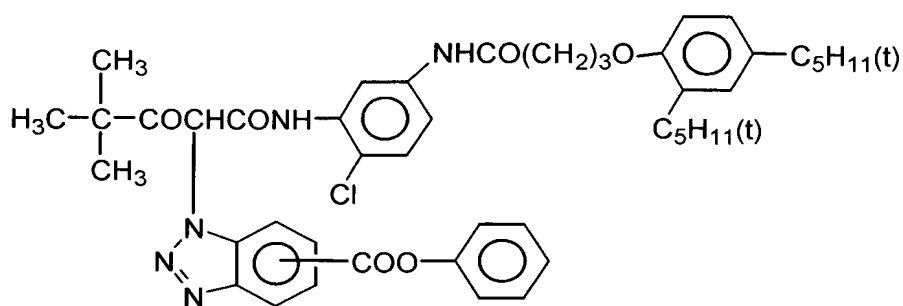
【0378】

## 【化 26】

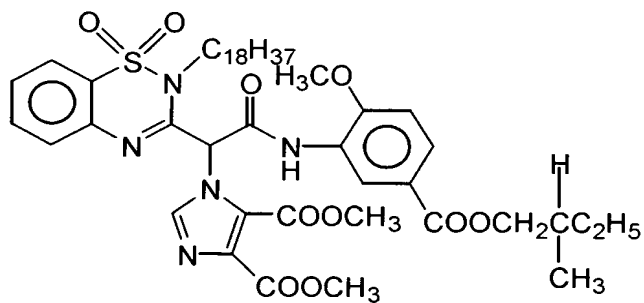
ExY-5



ExY-6



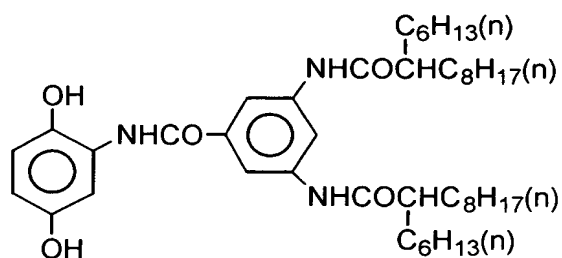
ExY-7



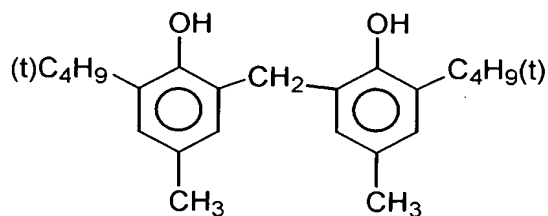
【0379】

【化 27】

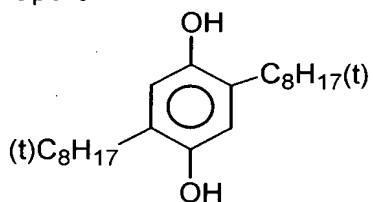
Cpd-1



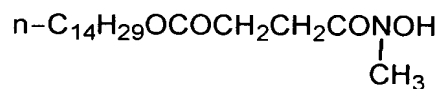
Cpd-2



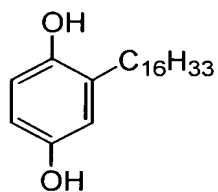
Cpd-3



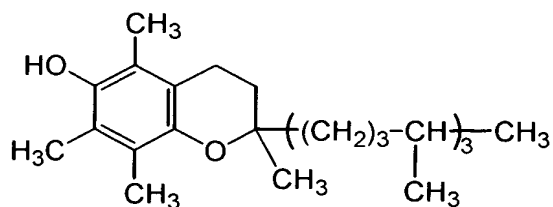
Cpd-4



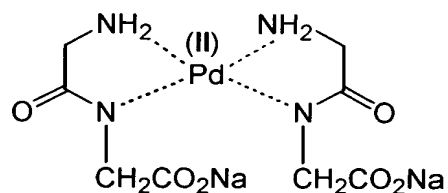
Cpd-5



Cpd-6



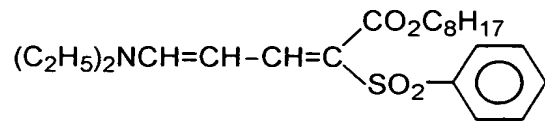
Cpd-7



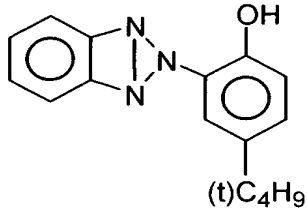
【 0 3 8 0 】

## 【化 28】

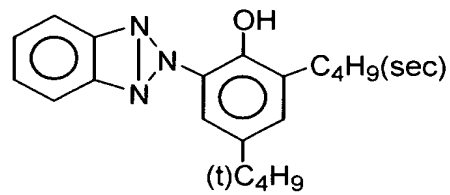
UV-1



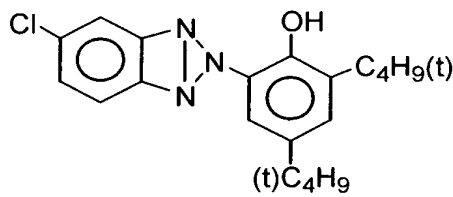
UV-2



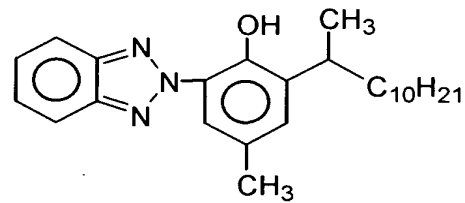
UV-3



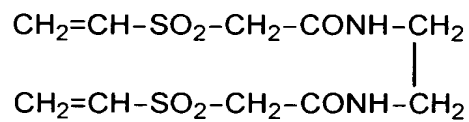
UV-4



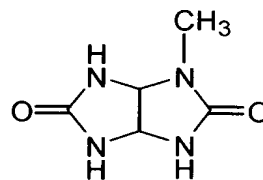
UV-5



H-1



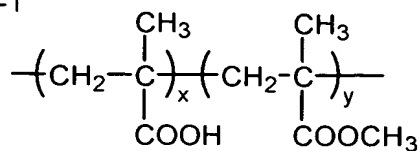
S-1



【0381】

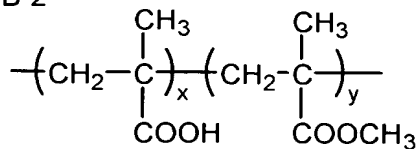
## 【化 29】

B-1

 $x/y=10/90$  (質量比)

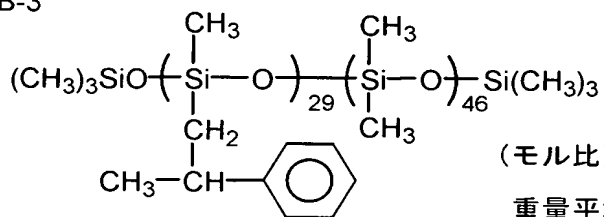
重量平均分子量: 約35,000

B-2

 $x/y=40/60$  (質量比)

重量平均分子量: 約20,000

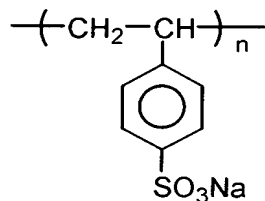
B-3



(モル比)

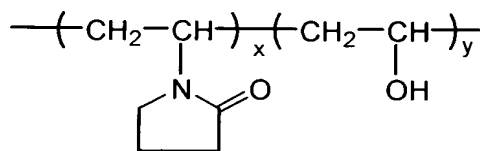
重量平均分子量: 約8,000

B-4



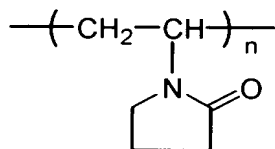
重量平均分子量: 約750,000

B-5

 $x/y=70/30$  (質量比)

重量平均分子量: 約17,000

B-6

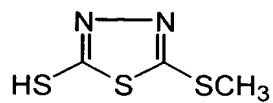


重量平均分子量: 約10,000

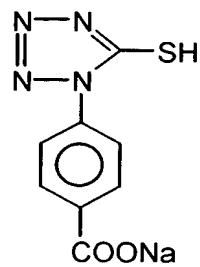
【0382】

## 【化 30】

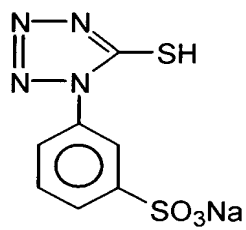
F-1



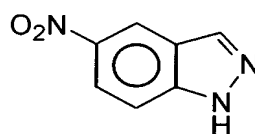
F-2



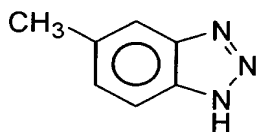
F-3



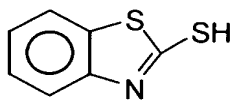
F-4



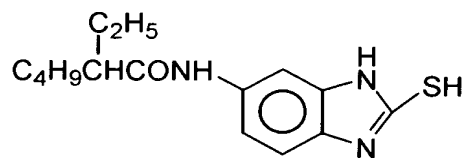
F-5



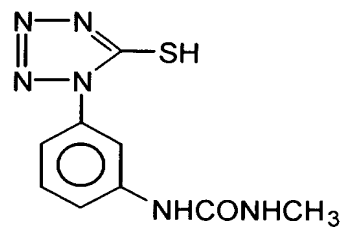
F-6



F-7



F-8

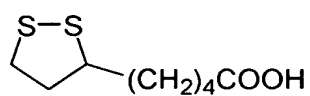


【0383】

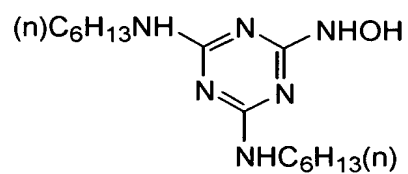


【化 3 1】

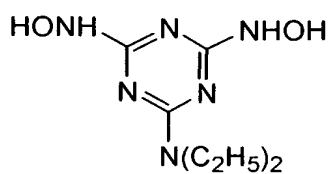
F-9



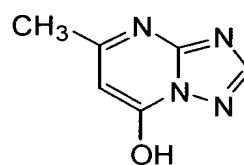
F-10



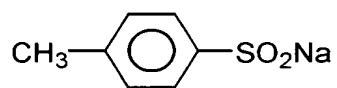
F-11



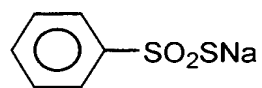
F-12



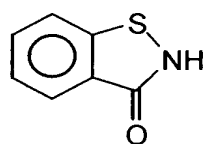
F-13



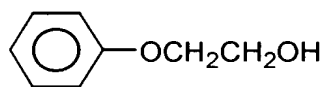
F-14



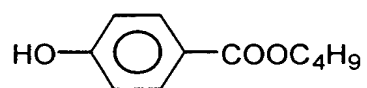
F-15



F-16

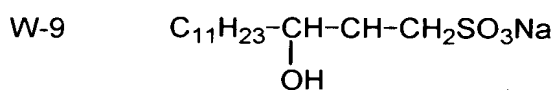
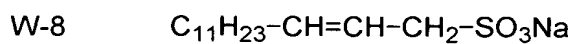
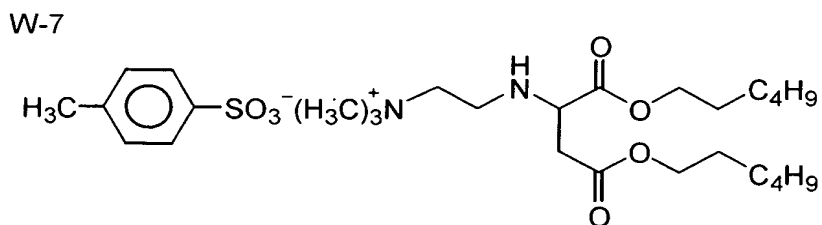
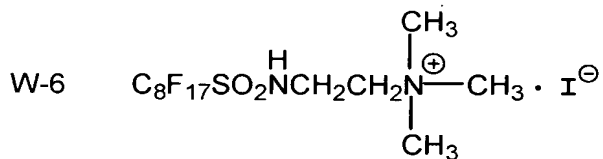
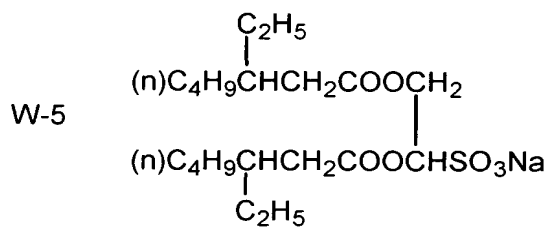
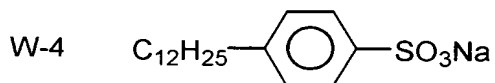
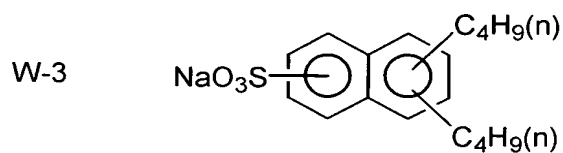
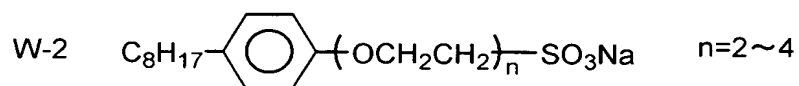
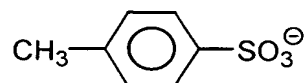
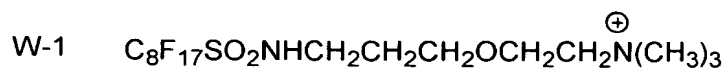


F-17



【 0 3 8 4】

## 【化 3 2】

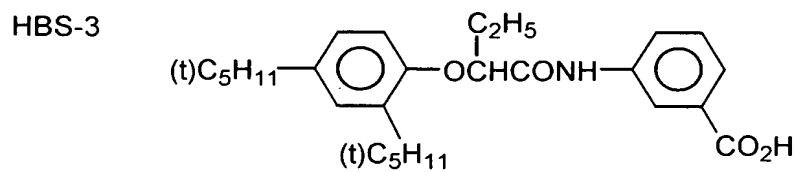


## 【 0 3 8 5 】

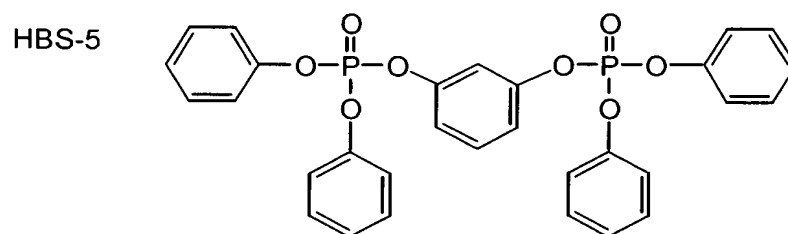
## 【化 3 3】

HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n -ブチルフタレート



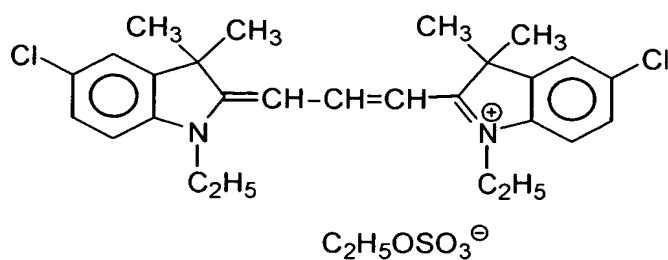
HBS-4 トリ (2 -エチルヘキシル) ホスフェート



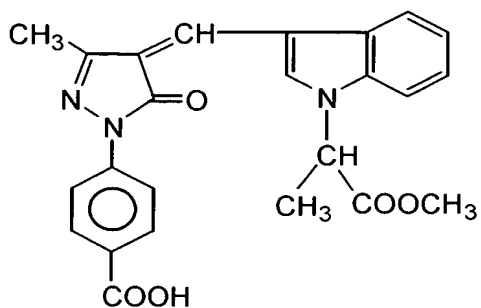
【0386】

## 【化 3 4】

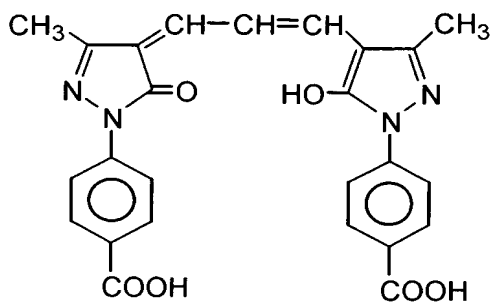
ExF-1



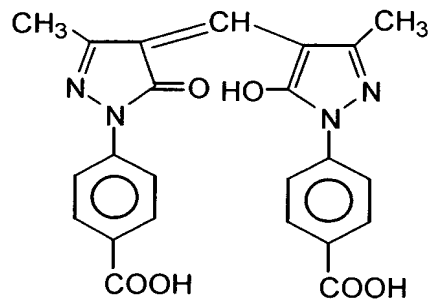
ExF-2



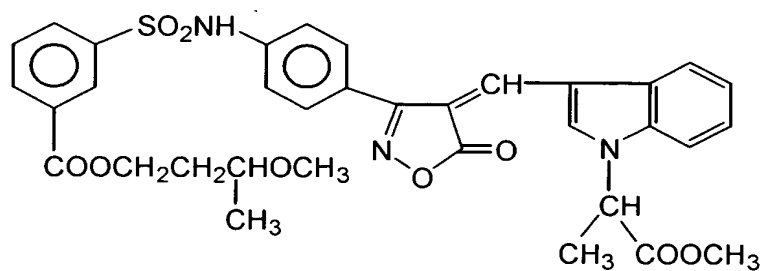
ExF-4



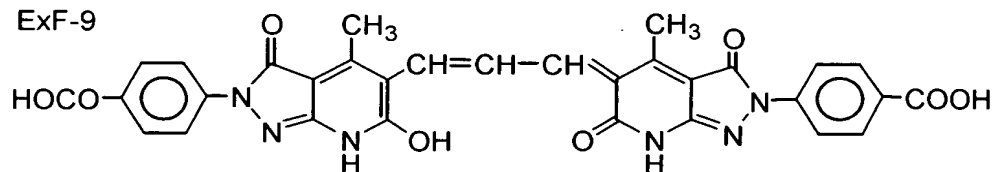
ExF-5



ExF-7



ExF-9



## 【 0 3 8 7】

以上の通りに作成したカラーネガ感光材料を、試料 0 0 1 とする。

試料 0 0 1 に露光を与え、下記に示す現像を施し、I S O 感度を算出したところ、1 6 2 0 であった。また、赤感層が受ける重層効果の分光感度の重心波長  $\lambda_{-R}$  と緑感層の分光感度の重心波長  $\lambda_G$  の差 ( $\lambda_G - \lambda_{-R}$ ) は 1 3 n m であった。

### 【0 3 8 8】

現像は富士写真フイルム社製自動現像機 F P - 3 6 0 B を用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出する様に改造を行った。この F P - 3 6 0 B は発明協会公開技法 9 4 - 4 9 9 2 号に記載の蒸発補正手段を搭載している。

### 【0 3 8 9】

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8 °C	20 m L	11.5 L
漂 白	50秒	38.0 °C	5 m L	5 L
定着 (1)	50秒	38.0 °C	—	5 L
定着 (2)	50秒	38.0 °C	8 m L	5 L
水 洗	30秒	38.0 °C	17 m L	3 L
安定 (1)	20秒	38.0 °C	—	3 L
安定 (2)	20秒	38.0 °C	15 m L	3 L
乾 燥	1分30秒	60.0 °C		

\*補充量は感光材料 3 5 m m 幅 1 . 1 m 当たり ( 2 4 E x . 1 本相当)

### 【0 3 9 0】

安定液及び定着液は ( 2 ) から ( 1 ) への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴 ( 2 ) へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 3 5 m m 幅 1 . 1 m 当たりそれぞれ 2 . 5 m L 、 2 . 0 m L 、 2 . 0 m L であった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

上記処理機の開口面積は発色現像液で 1 0 0 c m 2 、漂白液で 1 2 0 c m 2 、そ

の他の処理液は約 100 cm<sup>2</sup>であった。

### 【0391】

以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0	3.0
カテコール-3, 5-ジスルホン酸		
ジナトリウム	0.3	0.3
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	39.0	39.0
ジナトリウム-N, N-ビス (2-スル ホナートエチル) ヒドロキシルアミン	1.5	2.0
臭化カリウム	1.3	0.3
沃化カリウム	1.3 mg	—
4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン	0.05	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
2-メチル-4-[N-エチル-N- (β-ヒドロキシエチル) アミノ]		
アニリン硫酸塩	4.5	6.5
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.18

### 【0392】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二		
鉄アンモニウム-水塩	113	170
臭化アンモニウム	70	105
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	34	51
マレイン酸	28	42

水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH [アンモニア水で調整]	4.6	4.0

## 【0393】

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の5対95 (容量比) 混合液

(pH 6.8)

## 【0394】

(定着 (2) )	タンク液 (g)	補充液 (g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (750 g/L)	240m L	720 m L
イミダゾール	7	21
メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	15
メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
エチレンジアミン四酢酸	13	39
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH [アンモニア水、酢酸で調整]	7.4	7.45

## 【0395】

(水洗水)

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B) と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂 (同アンバーライトIR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/Lと硫酸ナトリウム150mg/Lを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあった。

## 【0396】

(安定液)	タンク液、補充液共通	(単位 g)
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム		0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル		0.2
(平均重合度10)		

1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム	0. 1 0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0. 0 5
1, 2, 4-トリアゾール	1. 3
1, 4-ビス (1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル) ピペラジン	0. 7 5
水を加えて	1. 0 L
p H	8. 5

### 【0 3 9 7】

(試料 0 0 2 の作製)

試料 0 0 1 に対して以下の変更を行った。

第 6 層 (高感度赤感乳剤層) の E m - A の粒子サイズを円相当径 2. 5  $\mu$  m、粒子厚み 0. 1 1  $\mu$  m に変更した。

第 1 1 層 (高感度緑感乳剤層) の E m - E の粒子サイズを円相当径 2. 5  $\mu$  m、粒子厚み 0. 1 1  $\mu$  m に変更した。

第 1 4 層 (高感度青感乳剤層) の E m - L の粒子サイズを円相当径 3. 0  $\mu$  m、粒子厚み 0. 2 7  $\mu$  m に変更した。

さらに低感度・中感度層の乳剤粒子サイズ、乳剤量などを調節して、特性曲線を整えた。

このようにして作製した試料 0 0 2 の I S O 感度は 1 2 5 0 であった。

### 【0 3 9 8】

(試料 0 0 3 の作製)

試料 0 0 1 に対して以下の変更を行った。

第 6 層 (高感度赤感乳剤層) の E m - A の粒子サイズを円相当径 2. 3  $\mu$  m、粒子厚み 0. 1 1  $\mu$  m に変更した。

第 1 1 層 (高感度緑感乳剤層) の E m - E の粒子サイズを円相当径 2. 3  $\mu$  m、粒子厚み 0. 1 1  $\mu$  m に変更した。

第 1 4 層 (高感度青感乳剤層) の E m - L の粒子サイズを円相当径 2. 8  $\mu$  m、粒子厚み 0. 2 7  $\mu$  m に変更した。

さらに低感度・中感度層の乳剤粒子サイズ、乳剤量などを調節して、特性曲線



を整えた。

このようにして作製した試料 0 0 3 の I S O 感度は 1 0 2 5 であった。

#### 【 0 3 9 9 】

(試料 0 0 4 の作製)

試料 0 0 1 に対して以下の変更を行った。

第 6 層 (高感度赤感乳剤層) の E m - A の粒子サイズを円相当径  $2.1 \mu\text{m}$ 、粒子厚み  $0.11 \mu\text{m}$  に変更した。

第 1 1 層 (高感度緑感乳剤層) の E m - E の粒子サイズを円相当径  $2.1 \mu\text{m}$ 、粒子厚み  $0.11 \mu\text{m}$  に変更した。

第 1 4 層 (高感度青感乳剤層) の E m - L の粒子サイズを円相当径  $2.6 \mu\text{m}$ 、粒子厚み  $0.27 \mu\text{m}$  に変更した。

さらに低感度・中感度層の乳剤粒子サイズ、乳剤量などを調節して、特性曲線を整えた。

このようにして作製した試料 0 0 4 の I S O 感度は 8 4 0 であった。

#### 【 0 4 0 0 】

(試料 0 0 5 の作製)

試料 0 0 1 に対して以下の変更を行った。

第 8 層 (赤感層へ重層効果を与える層) を除去し、第 8 層に入っていた E x Y - 1、E x Y - 6、E x C - 9 を第 9、1 0 層に添加し、赤感層への重層効果を調節した。また、緑感層の特性曲線が試料 0 0 1 に合うように、乳剤量、カプラー量を調節した。

さらに特性曲線が試料 0 0 1 に合うように調節を加えた。I S O 感度を算出したところ、1 6 2 5 であった。また、赤感層が受ける重層効果の分光感度の重心波長  $\lambda\text{-R}$  と緑感層の分光感度の重心波長  $\lambda\text{G}$  の差 ( $\lambda\text{G} - \lambda\text{-R}$ ) は 3 nm であった。

#### 【 0 4 0 1 】

(試料 0 0 6 の作製)

試料 0 0 4 に対して試料 0 0 5 と同様の変更を行った。I S O 感度を算出したところ、8 3 5 であった。また、赤感層が受ける重層効果の分光感度の重心波長

$\lambda$ -Rと緑感層の分光感度の重心波長 $\lambda$ Gの差 ( $\lambda$ G- $\lambda$ -R) は 3 nmであった。

#### 【0 4 0 2】

(試料 0 0 7 の作製)

試料 0 0 1 に対して以下の変更を行った。

第 6 層 (高感度赤感乳剤層) に E x C - 6 を 0. 0 2 9 g / m<sup>2</sup> 添加し、試料 0 0 1 に特性曲線が合うように調節を加えた。

#### 【0 4 0 3】

(試料 0 0 8 の作製)

試料 0 0 7 に対して以下の変更を行った。

第 1 1 層 (高感度緑感乳剤層) に E x C - 6 を 0. 0 0 2 g / m<sup>2</sup>、E x Y - 5 を 0. 0 0 3 g / m<sup>2</sup> 添加し、試料 0 0 1 に特性曲線が合うように調節を加えた。

#### 【0 4 0 4】

試料 0 0 1 から試料 0 0 8 を C A S コード 8 0 0 のパトローネに装填した。ここで作製したサンプルを試料 1 0 1 ~ 1 0 8 とする。

また、試料 0 0 1 を C A S コード 1 6 0 0 のパトローネに装填した。このサンプルを試料 1 0 9 とする。

#### 【0 4 0 5】

(試料 1 1 0 の作製)

試料 0 0 1 に対して以下の変更を行った。

第 6 層 (高感度赤感乳剤層) の E m - A の粒子サイズを円相当径 4. 0  $\mu$  m、粒子厚み 0. 1 1  $\mu$  m に変更した。

第 1 1 層 (高感度緑感乳剤層) の E m - E の粒子サイズを円相当径 4. 0  $\mu$  m、粒子厚み 0. 1 1  $\mu$  m に変更した。

第 1 4 層 (高感度青感乳剤層) の E m - L の粒子サイズを円相当径 4. 0  $\mu$  m、粒子厚み 0. 2 7  $\mu$  m に変更した。

さらに低感度・中感度層の乳剤粒子サイズ、乳剤量などを調節して、特性曲線を整えた。

このようにして作製した試料 1 1 0 の I S O 感度は 3 2 0 5 であった。この試

料を C A S コード 1 6 0 0 のパトローネに装填した。

**【 0 4 0 6 】**

(試料 1 1 1 の作製)

試料 0 0 4 を C A S コード 4 0 0 のパトローネに装填した。

**【 0 4 0 7 】**

試料 1 0 1 ~ 1 1 1 をコンパクトカメラに装填して、日没後ライトアップされた横浜日本丸前に人物を立てて実技撮影した。このとき、人物に適正光量でストロボ光が照射されるよう、適宜、試料のパトローネに表示された感度に応じて計算して得た条件で、ストロボ光を照射した。ここで撮影した試料に前記カラーネガ現像を行い、さらに六ツ切りサイズにプリントし評価をおこなった。評価は粒状性 ( 5 点 ) 、背景描写 ( 5 点 ) 、色味 ( 2 点 ) ( いずれも点数が高いほうが優れている ) について行い、その結果を表 2 に示した。さらに一般ユーザー 1 0 0 人を対象に実技写真の満足度について調査した。満足、不満、どちらともいえないの 3 段階評価とし、満足と答えた人数を表 2 に加えた。

**【 0 4 0 8 】**

【表 2】

表 2

試料	表示感度	ISO 感度	粒状	背景描写	色味	合計	満足度 (人)	備考
101	800	1620	4	3	2	9	83	本発明
102	800	1250	4.5	2.5	2	9	87	本発明
103	800	1025	4	2	2	8	75	本発明
104	800	840	4	1	2	7	45	比較例
105	800	1625	4	3	1	8	75	本発明
106	800	835	4	1	1	6	41	比較例
107	800	1620	3.5	3	2	8.5	76	本発明
108	800	1620	3	3	2	8	72	本発明
109	1600	1620	1	3	2	6	35	比較例
110	1600	3250	2.5	5	2	9.5	91	本発明
111	400	840	4	1	2	7	42	比較例

【0409】

試料101と109の比較から、ISO1620のカラーネガをCASコード800のパトローネに装填して800として使用することにより、優れた背景描写と粒状性を両立できることがわかる。

#### 【0410】

##### 実施例2

試料101～108をフジカラー「写ルンです。シンプルEye800」装填して、実施例1同様なテストを行った。その結果、実施例1と同様に本発明のカラーネガ感光材料が良好な結果を示した。

#### 【0411】

##### 実施例3

本実施例で使用した乳剤は、実施例1の表1に記載のハロゲン化銀（沃臭化銀）乳剤Em-AからEm-Oである。

#### 【0412】

（試料1001の作製）

トリアセチルセルロース支持体上に下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガフィルム（試料1001）を作製した。

（感光層の組成）

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

ExC：シアンカプラー	UV：紫外線吸収剤
ExM：マゼンタカプラー	HBS：高沸点有機溶剤
ExY：イエローカプラー	H：ゼラチン硬化剤

（具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている）

各成分に対応する数字は、g/m<sup>2</sup>単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

#### 【0413】

第1層（第1ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	0.122
0.07 $\mu$ mのヨウ臭化銀乳剤	銀	0.01

ゼラチン	0. 9 1 9
E x C - 1	0. 0 0 2
E x C - 3	0. 0 0 2
C p d - 2	0. 0 0 1
H B S - 1	0. 0 0 5
H B S - 2	0. 0 0 2
F - 8	0. 0 0 1

## 【 0 4 1 4 】

## 第 2 層 (第 2 ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0. 0 5 5
ゼラチン		0. 4 2 5
E x F - 1		0. 0 0 2
固体分散染料 E x F - 9		0. 1 2 0
H B S - 1		0. 0 7 4
F - 8		0. 0 0 1

## 【 0 4 1 5 】

## 第 3 層 (中間層)

C p d - 1	0. 0 8 0
H B S - 1	0. 0 4 2
ゼラチン	0. 3 0 0

## 【 0 4 1 6 】

## 第 4 層 (低感度赤感性乳剤層)

E m - D	銀	0. 5 7 7
E m - C	銀	0. 3 4 7
E x C - 1		0. 2 3 3
E x C - 2		0. 0 2 6
E x C - 3		0. 1 2 9
E x C - 4		0. 1 5 5
E x C - 5		0. 0 2 9

E x C - 6	0 . 0 1 3
C p d - 2	0 . 0 2 5
C p d - 4	0 . 0 2 5
E x C - 8	0 . 0 5 0
H B S - 1	0 . 1 1 4
H B S - 5	0 . 0 3 8
ゼラチン	1 . 4 7 4

## 【 0 4 1 7 】

## 第 5 層 (中感度赤感性乳剤層)

E m - B	銀	0 . 7 3 1
E m - C	銀	0 . 1 8 1
E x C - 1		0 . 1 5 4
E x C - 2		0 . 0 3 7
E x C - 3		0 . 0 1 8
E x C - 4		0 . 1 0 3
E x C - 5		0 . 0 3 7
E x C - 6		0 . 0 5 0
C p d - 2		0 . 0 3 6
C p d - 4		0 . 0 2 8
C p d - 6		0 . 0 6 0
E x C - 7		0 . 0 1 0
H B S - 1		0 . 1 2 9
ゼラチン		1 . 0 8 6

## 【 0 4 1 8 】

## 第 6 層 (高感度赤感性乳剤層)

E m - A	銀	0 . 6 3 0
E x C - 1		0 . 0 7 2
E x C - 3		0 . 0 3 5
E x C - 1 0		0 . 0 8 0

C p d - 2	0. 0 6 4
C p d - 4	0. 0 7 7
C p d - 6	0. 0 6 0
E x C - 7	0. 0 4 0
H B S - 1	0. 3 2 9
H B S - 2	0. 1 2 0
例示化合物 2 4	2. 8 × 1 0 - 6
ゼラチン	1. 2 4 5

## 【0 4 1 9】

## 第 7 層 (中間層)

C p d - 1	0. 0 9 4
C p d - 7	0. 3 6 9
固体分散染料 E x F - 4	0. 0 3 0
H B S - 1	0. 0 4 9
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 0 8 8
ゼラチン	0. 8 8 6

## 【0 4 2 0】

## 第 8 層 (赤感層へ重層効果を与える層)

E m - J	銀	0. 2 4 0
E m - K	銀	0. 1 0 0
C p d - 4		0. 0 3 0
E x M - 2		0. 0 5 7
E x M - 3		0. 0 1 6
E x M - 4		0. 0 5 1
E x Y - 1		0. 0 0 8
E x Y - 6		0. 0 4 2
E x C - 9		0. 0 1 1
H B S - 1		0. 0 9 0
H B S - 3		0. 0 0 3



HBS-5	0.030
例示化合物 24	$1.4 \times 10^{-6}$
ゼラチン	0.610

## 【0421】

## 第9層（低感度緑感性乳剤層）

Em-H	銀	0.200
Em-G	銀	0.120
Em-I	銀	0.230
ExM-2		0.378
ExM-3		0.047
ExY-1		0.009
ExC-9		0.007
HBS-1		0.098
HBS-3		0.010
HBS-4		0.077
HBS-5		0.548
Cpd-5		0.010
ゼラチン		1.470

## 【0422】

## 第10層（中感度緑感性乳剤層）

Em-F	銀	0.336
ExM-2		0.049
ExM-3		0.035
ExM-4		0.014
ExY-1		0.003
ExY-5		0.006
ExC-6		0.007
ExC-8		0.010
ExC-9		0.012

HBS-1	0.065
HBS-3	0.002
HBS-5	0.020
Cpd-5	0.004
ゼラチン	0.446

## 【0423】

## 第11層（高感度緑感性乳剤層）

Em-E	銀	0.356
Em-G		0.144
ExC-7		0.010
ExM-1		0.022
ExM-2		0.045
ExM-3		0.014
ExM-4		0.010
ExM-5		0.010
Cpd-3		0.004
Cpd-4		0.007
Cpd-5		0.010
HBS-1		0.148
HBS-5		0.037
例示化合物 24	2.38×10 <sup>-6</sup>	
ポリエチルアクリレートラテックス		0.099
ゼラチン		0.939

## 【0424】

## 第12層（イエローフィルター層）

Cpd-1	0.094
固体分散染料 ExF-2	0.150
固体分散染料 ExF-5	0.010
油溶性染料 ExF-7	0.010

HBS-1	0.049
-------	-------

ゼラチン	0.630
------	-------

## 【0425】

## 第13層（低感度青感性乳剤層）

Em-O	銀	0.060
------	---	-------

Em-M	銀	0.404
------	---	-------

Em-N	銀	0.076
------	---	-------

Exc-1	0.048
-------	-------

ExcY-1	0.012
--------	-------

ExcY-2	0.350
--------	-------

ExcY-6	0.060
--------	-------

ExcY-7	0.300
--------	-------

Exc-9	0.012
-------	-------

Cpd-2	0.100
-------	-------

Cpd-3	0.004
-------	-------

HBS-1	0.222
-------	-------

HBS-5	0.074
-------	-------

ゼラチン	2.058
------	-------

## 【0426】

## 第14層（高感度青感性乳剤層）

Em-L	銀	0.464
------	---	-------

ExcY-2	0.100
--------	-------

ExcY-7	0.100
--------	-------

Cpd-2	0.075
-------	-------

Cpd-3	0.001
-------	-------

HBS-1	0.071
-------	-------

例示化合物 24	2.2×10 <sup>-6</sup>
----------	----------------------

ゼラチン	0.678
------	-------

## 【0427】

## 第 1 5 層 (第 1 保護層)

0. 0 7 $\mu$ m のヨウ臭化銀乳剤 銀	0. 2 8 0
UV - 1	0. 1 0 0
UV - 2	0. 0 6 0
UV - 3	0. 0 9 5
UV - 4	0. 0 1 3
UV - 5	0. 2 0 0
F - 1 1	0. 0 0 9
S - 1	0. 0 8 6
HBS - 1	0. 1 7 5
HBS - 4	0. 0 5 0
ゼラチン	1. 9 8 4

## 【 0 4 2 8 】

## 第 1 6 層 (第 2 保護層)

H - 1	0. 4 0 0
B - 1 (直径 1. 7 $\mu$ m)	0. 0 5 0
B - 2 (直径 1. 7 $\mu$ m)	0. 1 5 0
B - 3	0. 0 5 0
S - 1	0. 2 0 0
ゼラチン	0. 7 5 0

## 【 0 4 2 9 】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W - 1 ないし W - 9、B - 4 ないし B - 6、F - 1 ないし F - 1 7 及び、鉛塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

## 【 0 4 3 0 】

有機固体分散染料の分散物の調製

第 1 2 層の E x F - 2 を次の方法で分散した。

E x F - 2 のウエットケーキ (1 7. 6 質量%の水を含む) 2. 8 0 0 k g

オクチルフェニルジエトキシメタンスルホン酸ナトリウム

(31 質量%水溶液) 0.376 kg

F-15 (7%水溶液) 0.011 kg

水 4.020 kg

計 7.210 kg

(NaOHでpH=7.2に調整)

#### 【0431】

上記組成のスラリーをディゾルバーで攪拌して粗分散した後、アジテータミル LMK-4 を用い、周速 10 m/s、吐出量 0.6 kg/min、0.3 mm 径のジルコニアビーズ充填率 80% で分散液の吸光度比が 0.29 になるまで分散し、固体微粒子分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は 0.29  $\mu$ m であった。

#### 【0432】

同様にして、ExF-4、及び ExF-9 の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0.28  $\mu$ m、0.49  $\mu$ m であった。ExF-5 は欧州特許第 549,489 A の実施例 1 に記載の微小析出 (Microprecipitation) 分散方法により分散した。平均粒径は 0.06  $\mu$ m であった。

#### 【0433】

各層の作製に用いた化合物は、実施例 1 で示したものと同一である。

#### 【0434】

以上の通りに作成したカラーネガ感光材料を、試料 1001 とする。

#### 【0435】

試料 1001 に露光を与え、下記に示す現像を施し、ISO 感度を算出したところ、1630 であった。また、赤感層が受ける重層効果の分光感度の重心波長  $\lambda$ -R と緑感層の分光感度の重心波長  $\lambda$ G の差 ( $\lambda$ G -  $\lambda$ -R) は 13 nm であった。

#### 【0436】

現像処理は実施例 1 と同じ条件で行った。

#### 【0437】

(試料 1002 の作製)

試料 1001 に対して以下の変更を行った。

第 6 層（高感度赤感乳剤層）の E m - A の粒子サイズを円相当径 2 . 5  $\mu$  m、  
粒子厚み 0 . 1 1  $\mu$  m に変更した。

第 1 1 層（高感度緑感乳剤層）の E m - E の粒子サイズを円相当径 2 . 5  $\mu$  m  
、粒子厚み 0 . 1 1  $\mu$  m に変更した。

第 1 4 層（高感度青感乳剤層）の E m - L の粒子サイズを円相当径 3 . 0  $\mu$  m  
、粒子厚み 0 . 2 7  $\mu$  m に変更した。

さらに低感度・中感度層の乳剤粒子サイズ、乳剤量などを調節して、特性曲線  
を整えた。

このようにして作製した試料 1 0 0 2 の I S O 感度は 1 2 6 0 であった。

#### 【 0 4 3 8 】

（試料 1 0 0 3 の作製）

試料 1 0 0 1 に対して以下の変更を行った。

第 6 層（高感度赤感乳剤層）の E m - A の粒子サイズを円相当径 2 . 3  $\mu$  m、  
粒子厚み 0 . 1 1  $\mu$  m に変更した。

第 1 1 層（高感度緑感乳剤層）の E m - E の粒子サイズを円相当径 2 . 3  $\mu$  m  
、粒子厚み 0 . 1 1  $\mu$  m に変更した。

第 1 4 層（高感度青感乳剤層）の E m - L の粒子サイズを円相当径 2 . 8  $\mu$  m  
、粒子厚み 0 . 2 7  $\mu$  m に変更した。

さらに低感度・中感度層の乳剤粒子サイズ、乳剤量などを調節して、特性曲線  
を整えた。

このようにして作製した試料 1 0 0 3 の I S O 感度は 1 0 3 0 であった。

#### 【 0 4 3 9 】

（試料 1 0 0 4 の作製）

試料 1 0 0 1 に対して以下の変更を行った。

第 6 層（高感度赤感乳剤層）の E m - A の粒子サイズを円相当径 2 . 1  $\mu$  m、  
粒子厚み 0 . 1 1  $\mu$  m に変更した。

第 1 1 層（高感度緑感乳剤層）の E m - E の粒子サイズを円相当径 2 . 1  $\mu$  m  
、粒子厚み 0 . 1 1  $\mu$  m に変更した。

第 1 4 層（高感度青感乳剤層）の E m - L の粒子サイズを円相当径 2 . 6  $\mu$  m

、粒子厚み  $0.27\ \mu\text{m}$  に変更した。

さらに低感度・中感度層の乳剤粒子サイズ、乳剤量などを調節して、特性曲線を整えた。

このようにして作製した試料 1004 の ISO 感度は 845 であった。

#### 【0440】

(試料 1005 の作製)

試料 1001 に対して以下の変更を行った。

第 8 層 (赤感層へ重層効果を与える層) を除去し、第 8 層に入っていた ExY-1、ExY-6、ExC-9 を第 9、10 層に添加し、赤感層への重層効果を調節した。また、緑感層の特性曲線が試料 1001 に合うように、乳剤量、カプラー量を調節した。

さらに特性曲線が試料 1001 に合うように調節を加えた。ISO 感度を算出したところ、1630 であった。また、赤感層が受ける重層効果の分光感度の重心波長  $\lambda\text{-R}$  と緑感層の分光感度の重心波長  $\lambda\text{G}$  の差 ( $\lambda\text{G}-\lambda\text{-R}$ ) は 3 nm であった。

#### 【0441】

(試料 1006 の作製)

試料 1001 に対して以下の変更を行った。

第 6 層 (高感度赤感乳剤層) の Em-A の塗布銀量を  $1.05\ \text{g}/\text{m}^2$  に増やし、例示化合物 24 を除去した。

第 8 層 (赤感層で重層効果を与える層) の Em-J の塗布銀量を  $0.40\ \text{g}/\text{m}^2$  に増やし、例示化合物 24 を除去した。

第 11 層 (高感度緑感乳剤層) の Em-E の塗布銀量を  $0.593\ \text{g}/\text{m}^2$  に、Em-G の塗布銀量を  $0.240\ \text{g}/\text{m}^2$  に増やし、例示化合物 24 を除去した。

第 14 層 (高感度青感性乳剤層) の Em-L の塗布銀量を  $0.774\ \text{g}/\text{m}^2$  に増やし、例示化合物 24 を除去した。

#### 【0442】

(試料 1007 の作製)

試料 1001 に対して以下の変更を行った。

第 6 層（高感度赤感乳剤層）、第 8 層（赤感層で重層効果を与える層）、第 11 層（高感度緑感乳剤層）、第 14 層（高感度青感性乳剤層）の例示化合物 24 を例示化合物 G-1 に等モルで変更した。

**【0443】**

（試料 1008 の作製）

試料 1001 に対して以下の変更を行った。

第 6 層（高感度赤感乳剤層）、第 8 層（赤感層で重層効果を与える層）、第 11 層（高感度緑感乳剤層）、第 14 層（高感度青感性乳剤層）の例示化合物 24 を例示化合物 11 に等モルで変更した。

**【0444】**

（試料 1009 の作製）

試料 1001 に対して以下の変更を行った。

第 6 層（高感度赤感乳剤層）、第 8 層（赤感層で重層効果を与える層）、第 11 層（高感度緑感乳剤層）、第 14 層（高感度青感性乳剤層）の例示化合物 24 を例示化合物 34 に等モルで変更した。

**【0445】**

（試料 1010 の作製）

試料 1001 に対して以下の変更を行った。

第 6 層（高感度赤感乳剤層）、第 8 層（赤感層で重層効果を与える層）、第 11 層（高感度緑感乳剤層）、第 14 層（高感度青感性乳剤層）の例示化合物 24 を例示化合物 41 に等モルで変更した。

**【0446】**

（試料 1011 の作製）

試料 1001 に対して以下の変更を行った。

第 6 層（高感度赤感乳剤層）、第 8 層（赤感層で重層効果を与える層）、第 11 層（高感度緑感乳剤層）、第 14 層（高感度青感性乳剤層）の例示化合物 24 を例示化合物 46 に等モルで変更した。

**【0447】**



(試料 1 1 0 1 ~ 1 1 1 3 の作製)

上記のようにして作製した試料 1 0 0 1 ~ 1 0 1 1 を C A S コード 8 0 0 のパトローネに装填し、それぞれ試料 1 1 0 1 ~ 1 1 1 1 とする。さらに試料 1 0 0 1 を C A S コード 1 6 0 0 のパトローネに装填したものを試料 1 1 1 2、試料 1 0 0 4 を C A S コード 4 0 0 のパトローネに装填したものを試料 1 1 1 3 とする。

#### 【 0 4 4 8 】

試料 1 1 0 1 ~ 1 1 1 3 をコンパクトカメラに装填して、日没後ライトアップされた横浜日本丸前に人物を立たせて実技撮影した。ここで撮影した試料について前記カラーネガ現像を行った。ここで、フィルムの搬送速度を 2 倍に上げて現像し、プリントは以下の手順に従って六ツ切りサイズにプリントした。

#### 【 0 4 4 9 】

あらかじめ試料 1 1 0 1 の標準処理サンプルの特性曲線、色処理係数を画像処理装置に記憶スキャナにより読み取り後、試料 1 1 0 1 の標準処理サンプルの階調へ変換するための階調処理を行う。カラーペーパーへレーザー露光を行うプリンターへ出力するための色空間変換を 3 次元テーブルを用いて行い、プリントする。

#### 【 0 4 5 0 】

評価は粒状性（5 点）、背景描写（5 点）、色味（2 点）（いずれも点数が高いほうが優れている）について行い、その結果を表 3 に示した。さらに一般ユーザー 1 0 0 人を対象に実技写真の満足度について調査した。満足、不満、どちらともいえないの 3 段階評価とし、満足と答えた人数を表 3 に加えた。

#### 【 0 4 5 1 】

【表 3】

表 3

試料	表示感度	ISO 感度	粒状	背景描写	色味	合計	満足度 (人)	備考
1101	800	1630	4	3	2	9	85	本発明
1102	800	1260	4.5	2.5	2	9	80	本発明
1103	800	1030	4	2	2	8	71	本発明
1104	800	845	4	1	2	7	52	比較例
1105	800	1630	4	3	1	8	83	本発明
1106	800	1620	3	2	1	6	25	比較例
1107	800	1620	4	3	2	9	82	本発明
1108	800	1615	4	3	2	9	84	本発明
1109	800	1625	4	3	2	9	86	本発明
1110	800	1630	4	3	2	9	83	本発明
1111	800	1620	4	3	2	9	84	本発明
1112	400	845	4	1	2	7	54	比較例
1113	1600	1630	1	3	2	6	35	比較例

【0452】

試料 1101、1106、1113 の比較から、ISO1620 のカラーネガを CAS コード 800 のパトローネに装填して 800 として使用すること、および、本発明の化合物を導入することにより、高いユーザー満足度が得られることがわかった。

#### 【0453】

##### 実施例 4

試料 1101～1113 をフジカラー「写ルンです。シンプル Eye 800」装填して、実施例 1 同様なテストを行った。その結果、実施例 1 と同様に本発明のカラーネガ感光材料が良好な結果を示した。

#### 【0454】

##### 実施例 5

実施例 3 で作成したサンプルについて、2 倍速処理の代わりに、以下に示す現像処理を行い、実施例 1 と同様に実技評価したところ、本発明のサンプルの画質ポイントが高く、かつ、迅速処理適性に優れていることが分かった。

#### 【0455】

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量	タンク容量
発色現像	2分10秒	41.0 °C	15 mL	10.3 L
漂 白	35秒	41.0 °C	5 mL	3.6 L
定着 (1)	35秒	41.0 °C	—	3.6 L
定着 (2)	35秒	41.0 °C	7.5 mL	3.6 L
安定 (1)	20秒	41.0 °C	—	1.9 L
安定 (2)	20秒	41.0 °C	—	1.9 L
安定 (3)	20秒	41.0 °C	30 mL	1.9 L
乾 燥	60秒	70.0 °C		

\* 補充量は感光材料 35 mm 幅 1.1 m 当たり (24 Ex. 1 本相当)

安定液は (3) → (2) → (1) への向流方式であり、定着液も (2) から (1) への向流配管で接続されている。また、安定液 (2) のタンク液を定着液 (2

）へ補充量相当15mLを流入させる。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量はいずれも感光材料35mm幅1.1m当たり2.0mLであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

## 【0456】

以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	2.0	4.0
4, 5-ジヒドロキシベンゼン-1, 3-ジスルホン酸ナトリウム	0.4	0.5
亜硫酸ナトリウム	4.0	9.0
炭酸カリウム	39.0	59.0
ジナトリウム-N, N-ビス (スルホナートエチル) ヒドロキシルアミン	10.0	15.0
臭化カリウム	1.4	—
ジエチレングリコール	10.0	17.0
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.0	4.0
エチレン尿素	3.0	5.5
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)		
アニン硫酸塩	4.7	11.4
ポリエチレングリコール2000	1.0	1.0
化合物A (下記参照)	2.0	3.0
水を加えて	1.0L	1.0L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.10	11.20

## 【0457】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二		
鉄アンモニウム-水塩	120	180
臭化アンモニウム	50	70

コハク酸	25	40
イミダゾール	60	90
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH [アンモニア水と硝酸で調整]	4.6	3.8

## 【0458】

(定着液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (750 g/L)	280 mL	750 mL
重亜硫酸アンモニウム水溶液 (72%)	20	80
イミダゾール	3	30
エチレンジアミン四酢酸	8	12
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH [アンモニア水と硝酸で調整]	7.0	7.0

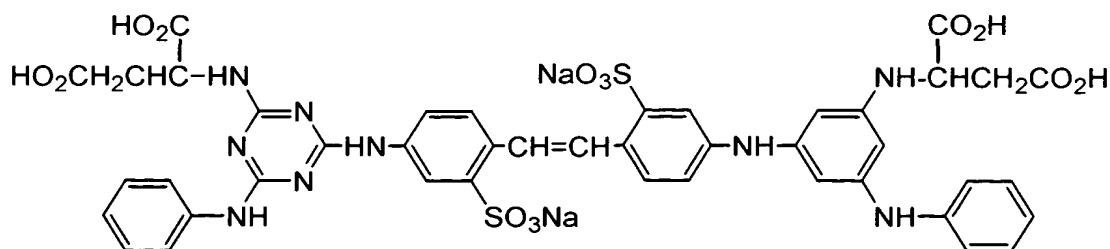
## 【0459】

(安定液)	タンク液、補充液共通 (単位 g)
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>15</sub> OH	0.2
1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム	0.10
水を加えて	1.0 L
pH	8.5

## 【0460】

## 【化35】

化合物 A



## 【 0 4 6 1 】

## 実施例 6

実施例 1 に記載の製法に従い、さらに以下の変更を行い、試料 0 2 1 ~ 0 2 4 を作製した。

(試料 0 2 1 の作製)

試料 0 0 1 に対して以下の変更を行い、試料 0 2 1 を作製した。

第 1 4 層 (高感度青感乳剤層) の E m - L の粒子サイズを円相当径 4 . 7  $\mu$  m、粒子厚み 0 . 2 7  $\mu$  m に変更した。

さらに、低感度層、中感度層の乳剤粒子サイズ、乳剤量などを調節して、特性曲線を整えた。

## 【 0 4 6 2 】

試料 0 2 1 の I S O 感度を次のように測定した。測定は、I S O 5800-1987 に規定される方法に従っており、色温度約 5 5 0 0 K の I S O 昼光イルミナントをイルミナントとして、無段階のグレーウェッジを介して露光は 1/100 秒間の露光を与える。そして、I S O 5800-1987 に記述の条件で 5 日間置いた後、実施例 1 に記載したのと同じ現像処理を施し、I S O ステータス M 拡散透過濃度の測定を行った。青、緑、赤それぞれについて、最小濃度から 0.15 高い濃度となる点の露光量をそれぞれ  $H_B$ 、 $H_G$ 、 $H_R$  とし、そのうち最も大きい値を  $H_S$  とし、 $\{2/(\{H_G + H_S\}^{1/2})\}$  の値を算出したところ、1625 であり、この値が本試料の I S O 感度に相当する。この測定は、I S O 5800-1987 に規定するスチル写真用カラーネガフィルムの感度測定法に基づいている。また、 $\log_{10} H_B - \log_{10} H_G$  の値は -0.30 であった。以下、感度測定は、ここで示したのと同じ方法で行った。

## 【 0 4 6 3 】

(試料 0 2 2 の作製)

試料 0 0 1 に対して以下の変更を行い、試料 0 2 2 を作製した。

第 6 層 (高感度赤感乳剤層) の E m - A の粒子サイズを円相当径 2 . 5  $\mu$  m、粒子厚み 0 . 1 1  $\mu$  m に変更した。

第 1 1 層 (高感度緑感乳剤層) の E m - E の粒子サイズを円相当径 2 . 5  $\mu$  m、粒子厚み 0 . 1 1  $\mu$  m に変更した。

さらに、低感度層、中感度層の乳剤粒子サイズ、乳剤量などを調節して、特性曲線を整えた。

この試料 022 の ISO 感度は 1250 であり、 $\log_{10}H_B - \log_{10}H_G$  の値は -0.22 であった。

#### 【0464】

(試料 023 の作製)

試料 001 に対して以下の変更を行い、試料 023 を作製した。

第 6 層 (高感度赤感乳剤層) の E m - A の粒子サイズを円相当径 2.1  $\mu m$ 、粒子厚み 0.11  $\mu m$  に変更した。

第 11 層 (高感度緑感乳剤層) の E m - E の粒子サイズを円相当径 2.1  $\mu m$ 、粒子厚み 0.11  $\mu m$  に変更した。

さらに、低感度層、中感度層の乳剤粒子サイズ、乳剤量などを調節して、特性曲線を整えた。

この試料 023 の ISO 感度は 840 であり、 $\log_{10}H_B - \log_{10}H_G$  の値は -0.30 であった。

#### 【0465】

(試料 024 の作製)

試料 001 に対して以下の変更を行い、試料 024 を作製した。

第 6 層 (高感度赤感乳剤層) の E m - A の粒子サイズを円相当径 4.0  $\mu m$ 、粒子厚み 0.11  $\mu m$  に変更した。

第 11 層 (高感度緑感乳剤層) の E m - E の粒子サイズを円相当径 4.0  $\mu m$ 、粒子厚み 0.11  $\mu m$  に変更した。

第 14 層 (高感度青感乳剤層) の E m - L の粒子サイズを円相当径 4.7  $\mu m$ 、粒子厚み 0.30  $\mu m$  に変更した。

さらに、低感度層、中感度層の乳剤粒子サイズ、乳剤量などを調節して、特性曲線を整えた。

試料 023 の ISO 感度は 3220 であり、 $\log_{10}H_B - \log_{10}H_G$  の値は -0.30 であった。

試料 001 について、 $\log_{10}H_B - \log_{10}H_G$  の値を算出すると、それぞれ -0.12 であ

った。

**【 0 4 6 6 】**

(撮影可能な試料 2 0 0 1 ~ 2 0 0 9 の作製)

試料 0 0 1, 及び試料 0 2 1 ~ 0.2 4 を、それぞれ 1 3 5 フィルムフォーマット用に裁断・穿孔し、遮光容器 (パトローネ) に詰めることにより、カメラで撮影可能な試料 2 0 0 1 ~ 2 0 0 9 を作製した。パトローネの C A S コードによる表示感度との組み合わせにより、試料 2 0 0 1 ~ 2 0 0 9 の詳細は表 4 のようになる。

**【 0 4 6 7 】**



【表 4】

表 4

試料	用いた試料	ISO感度	$\log_{10}H_B - \log_{10}H_G$	表示感度	平均点	モニターのコメント代表例	備考
2001	試料001	1620	-0.12	1600	2.1	眠い, 暗い写真	比較例
2002	試料001	1620	-0.12	400	3.6	自然なイメージ, 黄色い	本発明(請求項2)
2003	試料021	1625	-0.30	400	4.3	自然なイメージ	本発明(請求項3)
2004	試料022	1250	-0.22	400	3.9	自然なイメージ, 若干手ぶれ	本発明(請求項3)
2005	試料022	1250	-0.22	800	2.6	眠い, ざらざら	本発明(請求項1)
2006	試料023	840	-0.30	200	2.2	手ぶれ, ピンぼけ	比較例
2007	試料024	3205	-0.30	1600	3.6	自然なイメージ, 眠い, 暗い	本発明(請求項1)
2008	試料024	3205	-0.30	800	4.5	自然なイメージ, 手ブレがない	本発明(請求項3)
2009	試料024	3205	-0.30	3200	2.8	眠い, ざらざら	比較例

## 【0468】

## (撮影実験)

以下に述べる条件で、外光が実質的に入らない室内で補助光を用いずに、各16シーンの人物スナップ撮影を行い、作成したプリントを5人のモニターに官能評価させた。該16シーンはそれぞれ各1本のフィルム試料上に撮影した。

## 【0469】

現像処理は、富士フイルム製ネガフィルム現像処理フジカラージャストイット「CN-16Q」を用いて行った。プリントは、富士フイルム製デジタルミニラボ機フロンティア330により、L<sub>C</sub>サイズ(89mm×127mm)のプリントを作成した。プリントの濃度及び色味は、補正機能を用いてオペレータが補正操作を行い、最適となるようにした。プリントの観察は、外光の影響のない環境で、東芝製色評価用昼白色蛍光灯(FL20S・N-EDL演色AAA)のもとで行った。

## 【0470】

使用したカメラは、市販されている一般的な構成の135フィルムフォーマット用レンズシャッター式自動焦点・自動露出カメラであり、パトロネのCASコードにより自動感度設定がなされる機構を備えている。焦点距離35mmの単焦点レンズを備え、該レンズの開放絞りはF2.8である。カメラの測光は中央重点方式であり、補助光であるストロボ光の発光禁止モードに設定可能である。

## 【0471】

## (官能評価)

モニタによるプリントの官能評価は、全モニターに各シーンを0点から5点までの6段階で評価させることで行った。平均得点、及びモニターのコメントのうち3割以上で見られた内容の代表例を、表4に併せてまとめた。

## 【0472】

本発明の試料2003は、同等感度の試料2002に比べて、眠たい・暗いという評価が少なく、さらに自然なイメージの像であるというコメントが多く、高い評価を得た。青感層の感度が高いために、低色温度でのシーンにおいても感度不足にならずに撮影された結果であると考えられる。

## 【0473】

また、本発明（請求項 2，3）に対応する各試料は、比較例または本発明（請求項 1）に対応する各試料に比べ、全体的に高い平均点を得ており、「眠い」「暗い」に代表される、主要被写体の露光不足による写真の不満を解消できていることが分かる。

#### 【0 4 7 4】

以上から、本発明の請求項 1 に記載するフィルムでは、室内でのストロボレス撮影には不十分であるが、請求項 2 または 3 に記載するフィルムを用いることにより、通常のコンパクトカメラによって室内などの薄暗いシーンを撮影する場合にも、ストロボ光を用いなくとも十分な満足度を与える写真を得ることができることが説明される。

#### 【0 4 7 5】

##### 【発明の効果】

本発明により、コンパクトカメラや使いきりカメラで優れた粒状性と背景描写、光源適性の良好な写真が得られるカラーネガ感光材料を得ることが出来た。さらに、補助光を使用しなくとも、主要被写体が露光不足にならずに良好な写真が得られるカラーネガ感光材料を得ることができた。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

レンズ付きフィルムの外観斜視図である。

##### 【図 2】

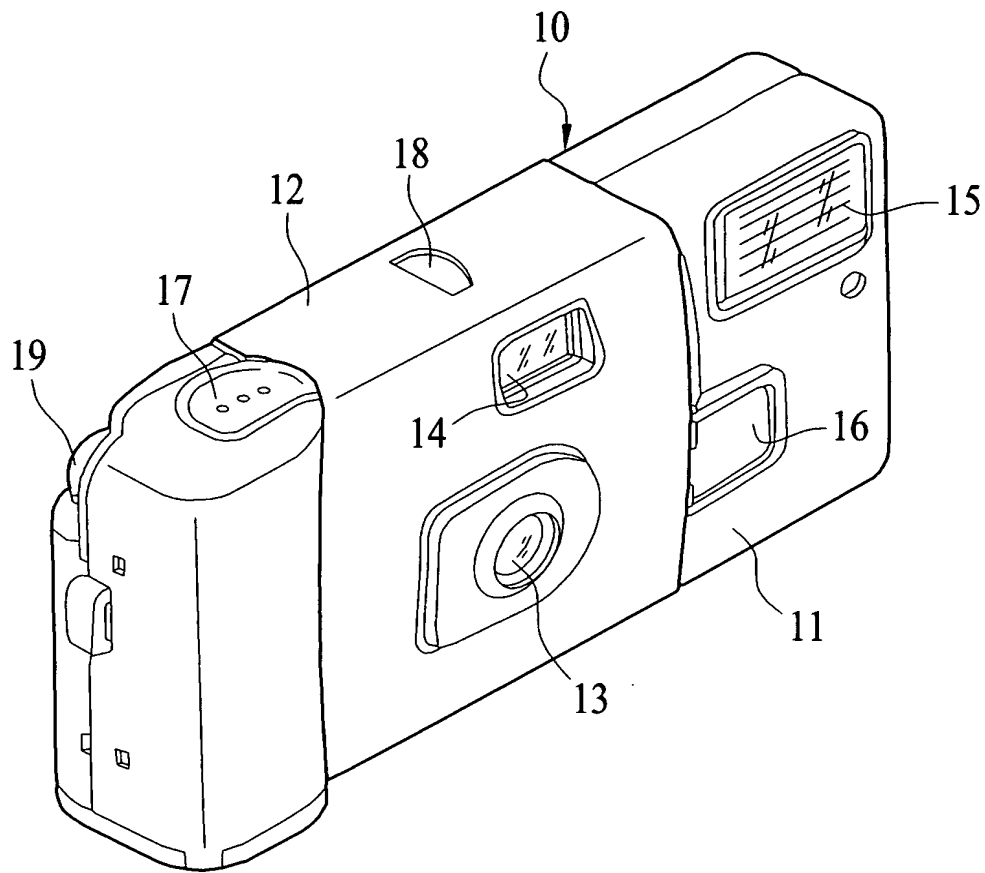
レンズ付きフィルムの分解斜視図である。

##### 【符号の説明】

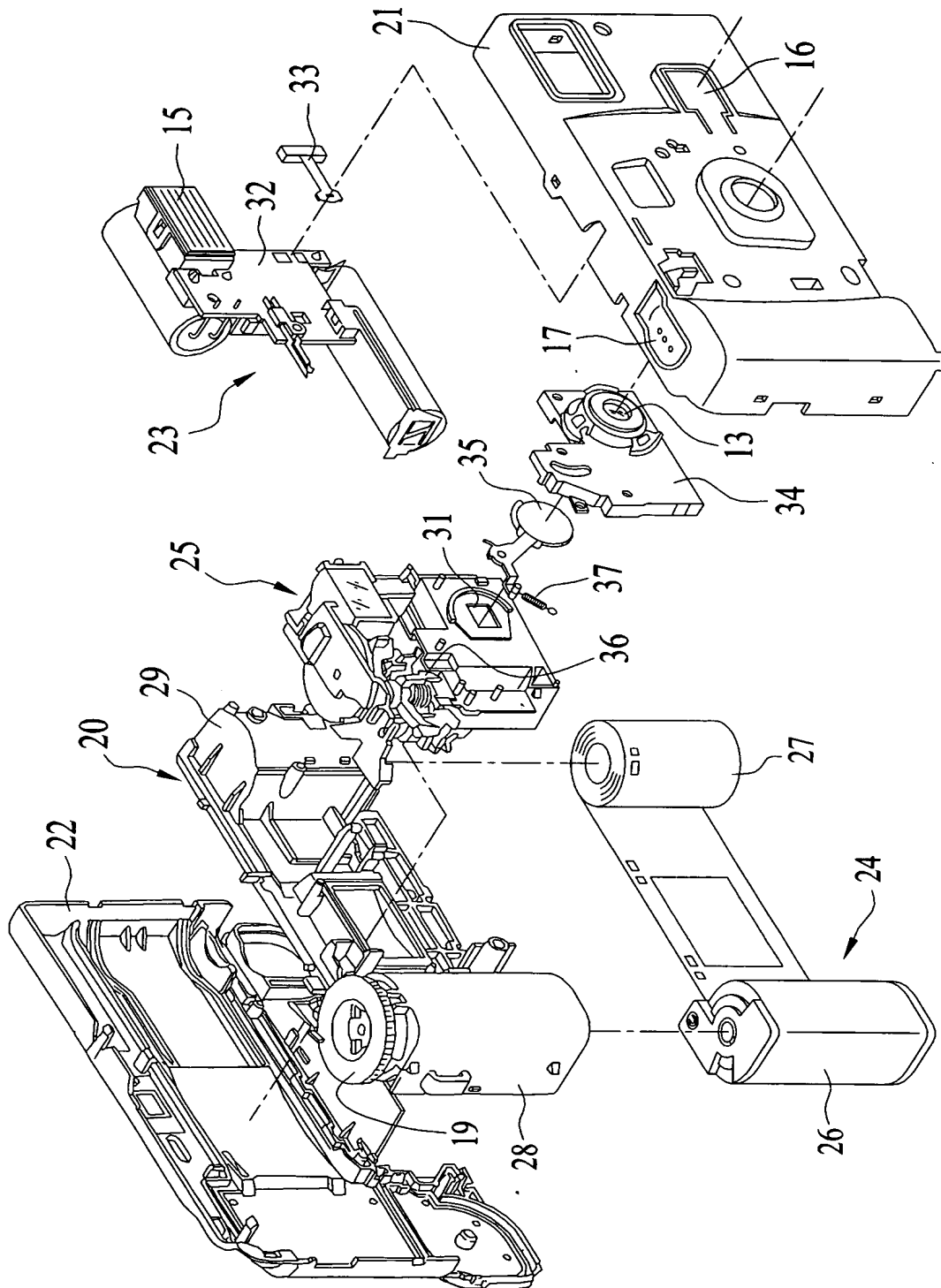
- 1 0 レンズ付きフィルム
- 1 3 撮影レンズ
- 2 7 写真フィルム
- 3 5 シャッター羽根
- 3 6 シャッター駆動機構

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題はコンパクトカメラや使いきりカメラで優れた粒状性と背景描写、光源適性の良好な写真が得られるカラーネガ感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上にそれぞれ少なくとも 1 層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有する ISO 感度 1000 以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、ISO 感度が表示感度の 1.25 倍以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-172608
受付番号	50301012802
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成 15 年 6 月 20 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社

## 【代理人】

申請人	
【識別番号】	100075281
【住所又は居所】	東京都豊島区北大塚 2-25-1 太陽生命大塚ビル 3 階 小林国際特許事務所
【氏名又は名称】	小林 和憲

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 7 2 6 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社